

# ЭНЦИКЛОПЕДИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

2

МОЛИБДЕН — ЯШМА

ГЛАВНАЯ РЕДАКЦИЯ  
УКРАИНСКОЙ СОВЕТСКОЙ ЭНЦИКЛОПЕДИИ  
КИЕВ — 1977

# ЭНЦИКЛОПЕДИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

В двух томах





# ЧЛЕНЫ РЕДКОЛЛЕГИИ ЭНЦИКЛОПЕДИИ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ:

ФЕДОРЧЕНКО И. М.

(ответственный редактор)

БРАУН М. П.

ВОЛОЩЕНКО М. В.

ГРИДНЕВ В. Н.

ГРИНЕНКО Ю. А.

ЕРЕМЕНКО В. Н.

КАЗАНЦЕВ Б. А.

(ответственный секретарь)

ЛАЗАРЕНКО Е. К.

ЛАРИКОВ Л. Н.

МОВЧАН Б. А.

ПАНАСЮК В. В.

САМСОНОВ Г. В.

СКОРОХОД В. В.

ТРЕСВЯТСКИЙ С. Г.

ТРЕФИЛОВ В. И.

(заместитель ответственного  
редактора)

ТРОЩЕНКО В. Т.

Э  $\frac{30\ 107-000}{M222(04)-77}$  470—77

**МОЛИБДЕН** (Molybdaenum; от греч. μόλυβδος — свинец), Mo — химический элемент VI группы периодической системы элементов; ат. н. 42, ат.м. 95,94. Светло-серый тугоплавкий металл. В соединениях проявляет степени окисления +2, +3, +4, +5, +6. Природный Mo — смесь стабильных изотопов  $^{92}\text{Mo}$  (15,86%),  $^{94}\text{Mo}$  (9,12%),  $^{95}\text{Mo}$  (15,70)%,  $^{96}\text{Mo}$  (16,50%),  $^{97}\text{Mo}$  (9,45%),  $^{98}\text{Mo}$  (23,75%) и  $^{100}\text{Mo}$  (9,62%). Получены 10 радиоактивных изотопов. Осн. минерал Mo — молибденит (молибденовый блеск) до 18 в. не отличали от графита и свинцового блеска из-за их внешнего сходства. Mo открыл (1778) швед. химик К.-В. Шееле, выделивший при обработке молибденита азотной к-той молибденовую к-ту. Металлический Mo впервые получил (1782) швед. химик П. Гьельм восстановлением трехокиси молибдена углеродом. Пром. применение Mo. относится к началу 20 в. (произ-во молибденовых сталей). Содержание его в земной коре  $1,1 \cdot 10^{-4}\%$ . Известны около 20 минералов молибдена. Из них наиболее часто встречаются в природе: молибденит, повеллит  $\text{CaMoO}_4$ , молибдит  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , вульфенит  $\text{PbMoO}_4$ , молибдошеелит  $\text{Ca}(\text{W}, \text{Mo})\text{O}_4$ , чиллагит  $\text{Pb}(\text{Mo}, \text{W})\text{O}_4$ , кехлилит  $\text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_2\text{O}_2$ , линдгрениит  $\text{Cu}_3(\text{MoO}_4)_2(\text{OH})_2$ , ильземанит  $\text{MoO}_3 \cdot \text{SO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , ураномолибдат  $\text{UO}_2 \cdot \text{UO}_3 \cdot 2\text{MoO}_3$ , эозит  $3\text{PbO} \cdot \text{V}_2\text{O}_4 \cdot \text{MoO}_3$ , белонезит  $\text{MgMoO}_4$  и патерзит  $\text{Co MoO}_4$ . Пром. значение имеют молибденит, повеллит, молибдит и вульфенит. Кристаллическая решетка Mo. объемноцентрированная кубическая с периодом  $a = 3,1466 \text{ \AA}$ . Атомный радиус  $1,39 \text{ \AA}$  (для координационного числа 12); ионный радиус  $\text{Mo}^{4+}$  составляет  $0,68 \text{ \AA}$ , ионный радиус  $\text{Mo}^{6+}$  равен  $0,62 \text{ \AA}$ . Плотность

(т-ра  $20^\circ \text{C}$ )  $10,22 \text{ г/см}^3$ ;  $t_{\text{пл}} 2620^\circ \text{C}$ ;  $t_{\text{кип}}$  около  $4830^\circ \text{C}$ . Теплота плавления  $6,6 \pm 0,7 \text{ ккал/г-атом}$ ; теплота сублимации  $155,55 \text{ ккал/г-атом}$ . Атомная теплоемкость (т-ра  $25^\circ \text{C}$ )  $5,867$  и (т-ра  $1200^\circ \text{C}$ )  $7,430 \text{ кал/г-атом} \cdot \text{град}$ ; удельная теплоемкость изменяется соответственно от  $0,061$  до  $0,077 \text{ кал/г} \cdot \text{град}$ . Коэфф. теплопроводности (в интервале т-р  $927\text{—}1627^\circ \text{C}$ ) от  $0,259$  до  $0,159 \text{ кал/см} \cdot \text{сек} \cdot \text{град}$ , при т-ре  $-183^\circ \text{C}$  равен  $0,438 \text{ кал/см} \cdot \text{сек} \cdot \text{град}$ . Средний температурный коэфф. линейного расширения в интервале т-р  $0^\circ \text{C}$  — температура плавления составляет  $\alpha_{\text{ср}} \cdot 10^6 = 5,05 + 0,31 \cdot 10^{-3} t + 0,36 \cdot 10^{-6} t^2$ . Удельное электрическое сопротивление увеличивается от  $5,20 \cdot 10^{-6}$  (т-ра  $20^\circ \text{C}$ ) до  $81,40 \times 10^{-6} \text{ ом} \cdot \text{см}$  (т-ра  $2620^\circ \text{C}$ ), температурный коэфф. электр. сопротивления (в интервале т-р  $20\text{—}2620^\circ \text{C}$ )  $0,00479$ . Т-ра перехода в сверхпроводящее состояние  $0,90\text{—}0,98 \text{ K}$ . Работа выхода электронов  $4,15\text{—}4,37 \text{ эв}$ . Термоэдс от  $10$  (т-ра  $480^\circ \text{C}$ ) до  $30 \text{ мв}$  (т-ра  $1030^\circ \text{C}$ ). Mo парамагнитен. Мех. св-ва его зависят от предшествующей мех. и термической обработки и чистоты металла. Mo высокой чистоты с низким содержанием примесей внедрения пластичен. Прочность Mo. на растяжение увеличивается с возрастанием степени деформации от  $52,5 \text{ кгс/мм}^2$  для прутка диаметром  $6,2 \text{ мм}$  до  $250 \text{ кгс/мм}^2$  для проволоки диаметром  $0,02 \text{ мм}$ . Прочность на растяжение: спеченного штабика ( $0,02\% \text{ O}_2$ ;  $0,04\% \text{ N}_2$ ) —  $50 \div 100 \text{ кгс/мм}^2$ ; слитка дуговой плавки ( $0,003\% \text{ O}_2$ ;  $0,001\% \text{ N}_2$ ;  $0,0003\% \text{ H}_2$ ) —  $57,1 \text{ кгс/мм}^2$ ; монокристаллического Mo. ( $0,0008\% \text{ O}_2$ ;  $0,0006\% \text{ N}_2$ ;  $0,0004\% \text{ H}_2$ ) —  $31 \text{ кгс/мм}^2$ ; микротвердость соответственно  $150\text{—}200$ ;  $170\text{—}200$  и  $160\text{—}170 \text{ кгс/мм}^2$ . Твердость поли-

кристаллического М. при  $t$ -рах — 189,5; 20 и 1857° С равна соответственно 373; 159,2 и 12,6 кгс/мм<sup>2</sup>. Модуль норм. упругости понижается от 32 300 кгс/мм<sup>2</sup> при комнатной  $t$ -ре до 28 040 кгс/мм<sup>2</sup> при  $t$ -ре 870° С. Коэфф. сжимаемости  $0,347 \cdot 10^{-6}$  см<sup>2</sup>/кг. Переходные металлы V, VI групп периодической системы и титан образуют с М. непрерывный ряд твердых растворов, металлы VII, VIII групп, цирконий и гафний — металлические соединения. С переходными элементами III группы соединений или образования твердых растворов не наблюдается. Диаграммы состояния М. с элементами I, II групп и непереходными металлами III группы не изучены, иногда указывается на отсутствие соединений или растворимости металлов. Бериллий, цинк, бор, алюминий, галлий и германий образуют с М. соединения. Неметаллические элементы IV—VI групп также образуют соединения, наиболее важные из них — карбиды, нитриды, и сульфиды. При низкой  $t$ -ре М. не взаимодействует с воздухом и кислородом, окисление начинается при  $t$ -ре 400° С и сильно зависит от зернистости порошка. Реагирует с галогенами, причем чем меньше их атомная масса, тем взаимодействие сильнее. Фтор действует на М. при комнатной  $t$ -ре, йод не взаимодействует даже при нагреве. Соляная и серная к-ты в холодном состоянии не действуют на М., реакция начинается при  $t$ -ре 110° С. Азотная к-та и «царская водка» действуют уже в холодном состоянии, быстро — при нагревании. Гидроокиси натрия и калия в холодном состоянии не реагируют с М., в расплавленном состоянии растворяют его на воздухе медленно, при наличии окислителей — быстро. В большинстве пром. месторождений молибдена содержание молибденита не превышает 1%. Руды обогащают главным образом флотацией, доводя содержание MoS<sub>2</sub> до 85—90%. Разложение молибденовых концентратов может быть осуществлено окислением кислородом под давлением в щелочном растворе, азотной кислотой, растворами гипохлорита натрия, хлорированием и др. Основной

промышленный способ — окислительный обжиг. Огарок, содержащий MoO<sub>3</sub>, служит исходным материалом для выплавки ферромolibдена. Чистую трехокись MoO<sub>3</sub> получают возгонкой или гидрометаллургическим способом, обрабатывая огарок аммиаком, едким натром или содой. Трехокись восстанавливают до металла водородом, углеродом, углеводородсодержащими газами или металлотермическим восстановлением (алюминием, кремнием). В промышленности произ-ве применяют в основном восстановление водородом, получая молибденовый порошок, к-рый превращают в компактные заготовки методами порошковой металлургии или плавкой. М. получают также термической диссоциацией дисульфид молибдена, термической диссоциацией и восстановлением галогенидов молибдена, электролизом расплавленных сред и др. М. производят в виде штабиков, проволоки, пластин, лент, фольги, жести и слитков. Около 75% производимого М. используют для легирования чугуна и сталей (конструкционных, инструментальных, быстрорежущих, нержавеющей, для штампов, антикоррозионных и жаропрочных). М. и молибдена сплавы применяют в электровакуумной, авиационной и ракетной технике, в произ-ве рентгеновских трубок, нагревательных элементов высокотемпературных печей. Покрытие молибденом (см. Молибденирование) повышает металлических изделий твердость, поверхностную прочность, коррозионную стойкость и др. Из соединений М. в технике используют дисульфид MoS<sub>2</sub> — эффективный смазочный материал для трущихся частей механизмов (область использования от — 40 до 350° С); молибдат Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> — в произ-ве красок и лаков; трисульфид MoS<sub>3</sub>, двуокись MoO<sub>2</sub> и трехокись MoO<sub>3</sub> — катализаторы в хим. и нефтяной пром-сти, в частности при гидрировании углей и нефти.

Лит.: Перельман Ф. М., Зворыкин А. Я. Молибден и вольфрам. М., 1968; Зеликман А. Н. Молибден. М., 1970; Молибден. Пер. с англ. М., 1959; Агте К., Вацек И. Вольфрам и молибден. Пер. с чеш. М.—Л., 1964. С. В. Шабанова.  
**МОЛИБДЕНА СПЛАВЫ** — сплавы на основе молибдена. Отличаются

жаропрочности, высокими модулями упругости ( $32\,500\text{ кгс/см}^2$ ) и сдвига ( $13\,800\text{—}15\,300\text{ кгс/мм}^2$ ), относительно [малым коэфф. термического расширения, высокой коррозионной стойкостью в расплавах и парах щелочных металлов (лития, натрия, цезия) и на воздухе, относительно малорастворимы в минеральных кислотах. Недостаток сплавов — высокая т-ра хладноломкости (более  $100^\circ\text{C}$ ) в литом и рекристаллизованном состоянии, что обусловлено в основном примесями внедрения и характером распределения их в структуре. Растворимость примесей внедрения в М. с., как и в элементах VIa группы периодической системы, минимальна по сравнению с растворимостью других тугоплавких металлов. М. с. преимущественно малолегированы. Основные легирующие элементы — титан, цирконий, ниобий, вольфрам и рений, образующие с молибденом *твердые растворы* (табл.). Они повышают жаропрочность и *пластичность* сплавов. Азот малорастворим ( $0,0002\%$ ) в твердом молибдене и не оказывает на сплав вредного влияния.

Наиболее вредной примесью является кислород, который образует с молибденом легколетучие и хрупкие окислы, располагающиеся на *границах зерен*, что приводит к ослаблению межзеренной связи и к резкому снижению пластичности и проч-

ности сплавов. Уменьшение содержания кислорода от  $0,02$  (при производстве методами порошковой металлургии и при вакуумном спекании) до  $0,001\%$  (при электроннолучевой зонной вакуумной плавке) приводит к понижению т-ры перехода от  $\geq +200$  до  $-196^\circ\text{C}$ . Легирование М. с. редкоземельными элементами очищает сплавы от кислорода, затрудняет образование *сегрегаций* примесей внедрения по границам зерен. Т-ра хладноломкости гарнисажных сплавов при введении лантана понижается до  $20^\circ\text{C}$ , при добавлении иттрия до  $-35^\circ\text{C}$ . Углерод ( $0,06\text{—}0,1\%$ ) способствует повышению пластичности сплавов в литом, ковном и рекристаллизованном состоянии по сравнению с нелегированным металлом. Элементы VIII группы периодической системы вызывают перераспределение углерода в сплаве, предотвращают образование его сегрегаций на границах зерен и измельчают размеры карбидных включений. Прочность и пластичность М. с. улучшают введением добавок придия, железа, никеля и др. элементов VIII группы (около  $0,05\text{—}0,12\%$ ). Введение вольфрама значительно повышает жаропрочность сплавов. Т-ра рекристаллизации

Химический состав молибдена сплавов

Марка сплава	Содержание элементов, %				
	Mo	Ti	Zr	C	Прочие
МЧВП	Основа	—	—	$0,06\text{—}0,1$	—
ЦМ1	»	—	—	$0,01\text{—}0,03$	—
МЛТ	»	$0,5$	—	$0,01\text{—}0,02$	$0,05\text{ La}$
ЦМ6	»	—	$0,1\text{—}0,2$	$<0,04$	$0,001\text{—}0,003\text{ B}$
ЦМ3	»	—	$0,3$	$0,025$	—
ТСМ3	»	—	—	$0,06\text{—}0,1$	$0,05\text{—}0,1\text{ Ni}$
ВМ1	»	$0,4$	$0,08\text{—}0,25$	$0,01$	$\leq 0,6\text{ W}$
ВМ2	»	$0,2$	$0,25\text{—}0,4$	$0,02$	$\leq 0,2\text{ W}$
ЦМ2А	»	$0,1$	$0,1$	$0,004$	—
ЦМ5	»	—	$0,4\text{—}0,6$	$0,04\text{—}0,07$	—
ВМ1Д	»	$0,15$	$0,08\text{—}0,15$	$0,02$	—
ТСМ4	»	—	$0,15\text{—}0,25$	$0,02\text{—}0,04$	$0,05\text{—}0,1\text{ Ni}$
ВМ3	»	$0,8\text{—}1,3$	$0,3\text{—}0,6$	$0,25\text{—}0,5$	$1,0\text{—}1,8\text{ Nb}$
ЦМВ30	»	—	—	$0,01$	$30\text{ W}$
МР47ВП	»	—	—	—	$47\text{ Re}$

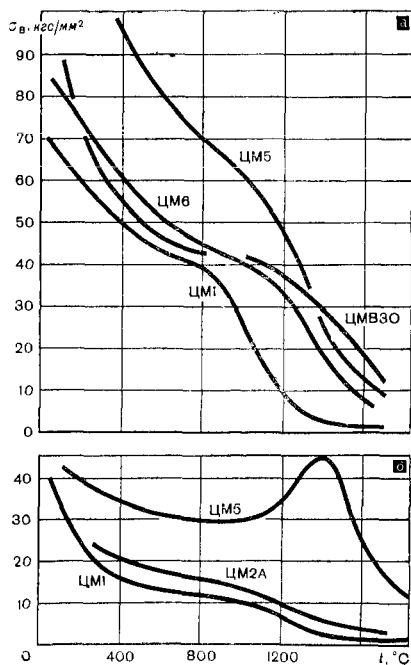
М. с. 1000—1600° С. При повышении т-ры значительная прочность сохраняется (рис.). М. с. выплавливают, как правило, в вакуумных дуговых или электроннолучевых печах. Полуфабрикаты изготавливают в виде прутков, профилей, труб, листов, фольги и проволоки. Слитки литого металла подвергают горячему прессованию при т-ре 1500° С, промежуточному *отжигу* в интервале т-р 1200—1500° С (в зависимости от состава сплава) и последующему деформированию прокаткой или волочением. Из М. с. изготавливают поковки массой до 1,1 т. При оптимальном режиме прокатки т-ра хладноломкости при изгибе близка к т-ре жидкого азота. М. с. как жаропрочные конструкционные материалы применяют для изготовления головных частей и сопел ракет, вкладышей сопел, упорных колец силовых установок, рулей передних кромок крыльевых сверхзвуковых самолетов, радиационных щитков и деталей крепления, эксплуатируемых при высокой т-ре, деталей и узлов турбин. Применение жаропрочных М. с. в ракетных двигателях позволяет повысить рабочую т-ру на 200—300° С, увеличить их мощность. Жаропрочные М. с. используют и в атомной энергетике.

*Лит.:* Тугоплавкие материалы в машиностроении. Справочник. М., 1967; Мальцев М. В. Металлография тугоплавких редких и радиоактивных металлов и сплавов. М., 1971; Сплавы молибдена. М., 1973; Молибден. Пер. с англ. М., 1962; Агте К., Вацек И. Вольфрам и молибден. Пер. с чеш. М.—Л., 1964; Титц Т., Уилсон Дж. Тугоплавкие металлы и сплавы. Пер. с англ. М., 1969. В. Н. Минаков.

**МОЛИБДЕНИРОВАНИЕ** — диффузионное насыщение поверхности металлических изделий молибденом или нанесение на них покрытий из чистого молибдена. Диффузионное М. обычно осуществляют газо- и жидкофазными способами. При газофазном способе молибден переносится газообразными галогенидами молибдена (хлоридами, фторидами и т. п.), при жидкофазном — анионами молибдена, к-рые осаждаются на поверхности катода — изделия. При газофазном способе (способе порошков) используют чистые молибдено-

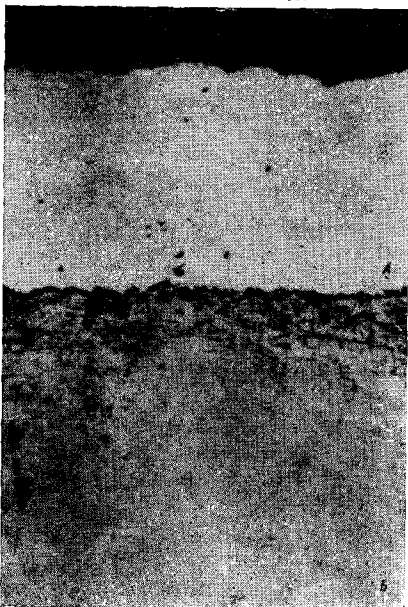
вые порошки или порошки ферромolibдена, через к-рые пропускают чистый водород, или смесь водорода с хлорной кислотой либо смеси этих порошков с инертными наполнителем (напр., окисью алюминия) и галогидным активатором (напр.,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ). Насыщение проводят в герметичных контейнерах с плавким затвором (в воздушной среде) либо без плавкого затвора (в разреженной или защитной среде). Для М. прибегают также к электролизу расплава молибдата  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  или его восстановлению, продувая через ванну чистый водород либо диссоциированный аммиак. Процесс осуществляют при температуре 1000—1300° С, продолжительность его от 6 до 24 ч. Хим. и фазовый состав, а также структура диффузионного слоя зависят от материала основы, активности насыщающей среды и режима процесса. Так, при насыщении поверхности стальных изделий в

Зависимость предела прочности на растяжение сплавов молибдена в деформированном (а) и рекристаллизованном (б) состоянии (отжиг при температуре 2000° С в течение 1 ч) от температуры.



диффузионной зоне могут образовываться *твердый раствор* молибдена в альфа-железе, молибдениды  $\text{Fe}_2\text{Mo}$  и  $\text{Fe}_7\text{Mo}_6$ , сложный карбид  $\text{Fe}_2\text{Mo}_2\text{C}$ . *Микротвердость* слоя молибденидов невелика (220—600  $\text{кгс/мм}^2$ ), зависит от режима насыщения и последующей термообработки, микротвердость сложного карбида  $\text{Fe}_2\text{Mo}_2\text{C}$  около 1200  $\text{кгс/мм}^2$ . После диффузионного М. жаростойкость, коррозионная стойкость и твердость поверхности стальных изделий изменяются, как правило, незначительно. Диффузионное М. является, как правило, промежуточной операцией *химико-термической обработки*, предшествующей, например, азотированию, цементации, силицированию и борированию. Так, азотирование молибденированного железа при т-рах 510° С (за 4 ч) и 540° С (за 25 ч) дало возможность повысить твердость поверхности до 1300 HV (до т-ры 500° С она изменялась незначительно). Диффузионное М. иногда применяют для изменения св-в поверхности изделия в нужном направлении: напр., М. изделий из

Микроструктура молибденового покрытия (А), полученного детонационным напылением на никелевый сплав (Б),  $\times 340$ .



нержавеющей стали марки Х18Н9Т увеличивает ее прочность и стойкость в жидком литии в 2,5—3 раза. Для нанесения покрытий из чистого молибдена используют гл. обр. газотермическое напыление, а также осаждение из газовой фазы в результате восстановления водородом галогенидов молибдена при т-ре 800—1000° С, пиролиза его галогенидов ( $\text{MoCl}_4$ ,  $\text{MoCl}_5$ ,  $\text{MoBr}_5$ ) при т-ре 1300—1500° С в вакууме или аргоне или карбонила Мо ( $\text{CO}$ )<sub>2</sub> в среде водорода или без него при т-ре 350—650° С. Кроме того, применяют электроннолучевое испарение молибдена с последующей его конденсацией на покрываемой поверхности. Скорость осаждения (3—5  $\text{мкм/мин}$ ) регулируют составом газовой фазы и т-рой материала основы. Режим осаждения определяет такие св-ва покрытий, как плотность, твердость, чистоту, прочность сцепления с материалом основы, а также структуру. Молибденовые покрытия (толщиной обычно 20—200  $\text{мкм}$ ) осаждают на жаропрочные и тугоплавкие сплавы ниобия, тантала, вольфрама и рения. Последующие силицирование, алитирование, комплексное диффузионное насыщение таких покрытий позволяют получать слои, обладающие высокой жаростойкостью. Напыление молибденовых газопламенных покрытий, плазменных покрытий или детонационных покрытий (рис.) используют гл. обр. для получения подслоя, что дает возможность увеличить прочность сцепления с материалом основы других напыленных покрытий — карбидных, окисных и др. М. применяют в электро- и радиотехнике, электронике, ядерной технике, ракетостроении и др. Лит.: Миневич А. Н. Химико-термическая обработка металлов и сплавов. М., 1965; Дубинин Г. Н. [и др.]. Молибденирование для повышения стойкости стали Х18Н9Т в жидком литии. «Металловедение и термическая обработка металлов», 1970, № 10; Самсонов Г. В., Элик А. П. Тугоплавкие покрытия. М., 1973; Получение покрытий высокотемпературным распылением. М., 1973; Осаждение из газовой фазы. Пер. с англ. М., 1970. А. П. Элик.

**МОЛИБДЕНИТ**,  $\text{MoS}_2$  — минерал класса *сульфидов*. Синоним: *молибденовый блеск*. Хим. со-

став (%): Мо — 60; S — 40. Обычно содержит примесь рения (до 0,33%), а также незначительные количества селена, теллура, висмута, осмия и золота. Структура слоистая, сингония гексагональная, вид симметрии дигексагонально-бипирамидальный. Образует обычно чешуйчатые и листоватые агрегаты. Кристаллы характеризуются таблитчатым габитусом, реже они короткопризматические, боченкоподобные. Главные формы кристаллов: {0001}, {10 $\bar{1}$ 0}, {10 $\bar{1}$ 1}. Редко встречаются двойники по (0001), а также параллельные сростки. Отмечаются полисинтетические двойники. М. изредка образует скрытокристаллические почковидные агрегаты. Спайность весьма совершенная по (0001) (см. *Спайность минералов*). Плотность 4,7—5,0 г/см<sup>3</sup>. Твердость 1. Цвет (см. *Цвет минералов*) свинцово-серый; черта серая с зеленоватым оттенком. Блеск металлический (см. *Блеск минералов*). Непрозрачный. Эластичный. Проводник электричества, при нагревании его электропроводность увеличивается. На плоскости (0001) электропроводность в 10<sup>3</sup> раз выше, чем вдоль оси с. Установлены фотоэлектрический эффект и сильная магнитная ани-

зотропия. В ИК-лучах прозрачный. Одноосный, отрицательный. Показатели преломления  $n_g = 4,336$ ;  $n_p = 2,035$ ;  $n_g - n_p = 2,301$ . В отраженном свете серовато-белый. Сильно анизотропный. Наблюдается цветной эффект анизотропии в серовато-желтых и синеватых тонах. М. чаще всего связан с гидротермальными средне- и высокотемпературными жилами и контактово-метасоматическими образованиями. В парагенезисе с ним встречаются кварц, вольфрамит, пирит и др. Иногда М. содержится в кислых изверженных породах и пегматитах. Изредка выделения его связаны с низкотемпературными гидротермальными процессами. М. получают взаимодействием серы или сероводорода с горячей молибденовой к-той, нагреванием смеси молибдата аммония с избытком серы, сплавлением молибдата аммония с серой и поташем. М. — единственная пром. молибденовая руда. Очищенный М. (дисульфид молибдена) применяют как добавку в смазки, антифрикционные и фрикционные материалы для снижения коэффициента трения и стабилизации этого процесса. М. используют также в электротехнике и хпм. произ-ве, приборостроении.

Лит.: Минералы. Справочник, т. 1. М., 1960; Бетехтин А. Г. Курс мине-

**Химический состав, термическая обработка и свойства молибденовых сталей**

Марка стали	Содержание элементов, %					
	C	Mn	Si	Cr	Mo	Прочие
30ХМА	0,26—0,33	0,40—0,70	0,17—0,37	0,80—1,10	0,15—0,25	≤0,4 Ni
40ХНМА	0,36—0,44	0,50—0,80	0,17—0,37	0,60—0,90	0,15—0,25	1,25— —1,75 Ni
38ХМЮА	0,35—0,42	0,30—0,60	0,17—0,37	1,35—1,85	0,15—0,25	≤0,4 Ni, 0,70— —1,10 Al
18Х2Н4МА	0,15—0,22	0,40—0,70	0,17—0,37	1,45—1,75	0,20—0,30	3,25— —3,75 Ni
25Х1МФ	0,22—0,29	0,40—0,70	0,17—0,37	1,50—1,80	0,25—0,35	0,15—0,30V
5ХНМ	0,50—0,60	0,50—0,80	≤0,35	0,50—0,80	0,15—0,30	1,40— —1,80 Ni



**МОЛИБДЕНОВАЯ СТАЛЬ** — сталь, легированная молибденом. Используется с начала 20 в. Различают М. с. (табл.) конструкционную (улучшаемую, цементируемую), инструментальную и с особыми физ. и хим. св-вами (жаропрочную, нержавеющую, магнитную). Молибден частично растворяется в феррите, а также образует карбиды типа  $(Mo, M)C$ ,  $(Mo, M)_2C$ ,  $(Mo, M)_{23}C_6$  и  $(Mo, M)_6C$ , где М — атомы железа или легирующих элементов, замещающие часть атомов молибдена. Карбид  $(Mo, M)_{23}C_6$  образуется преим. в сталях, легированных, кроме молибдена, хромом. Молибден значительно увеличивает прокаливаемость, измельчает природное зерно металла, благоприятно влияет на мн. эксплуатационные характеристики стали. В конструкционных улучшаемых сталях (0,3—0,5% С) он способствует улучшению на большую глубину, повышению стойкости против отпуски, уменьшению склонности к отпускной хрупкости второго рода. Достаточно небольшого (0,2—0,3%) количества молибдена, чтобы избежать отпускной хрупкости при медленном охлаждении после отпуска марганцевой, хромистой и хромоникелевой сталей. Молибденовые улучшаемые стали характеризуются

также более высокой вязкостью при низкой т-ре. Наиболее широко применяют улучшаемые стали марок 30ХМА, 40ХНМА и 38ХМЮА. Сталь марки 38ХМЮА упрочняют азотированием. Из конструкционных улучшаемых М. с. изготавливают высоконагруженные болты, шпильки, валы, оси, шестерни и др. изделия. В конструкционных низкоуглеродистых цементируемых сталях молибден, подобно хрому, значительно повышает содержание углерода в поверхностной зоне. Однако макс. концентрация углерода в них несколько ниже, чем в хромистой стали, и достигает 1,9% при содержании молибдена около 3%. Молибденовая цементируемая сталь менее склонна к образованию карбидов по границам зерен, чем хромистая. Чаще всего молибден добавляют в цементируемые стали вместе с хромом и никелем (сталь марки 18Х2Н4МА). Легирование хромоникелевых сталей молибденом повышает стойкость переохлажденного аустенита, а следовательно, и прокаливаемость (критический диаметр достигает 100 мм и более), вследствие чего их закаляют на воздухе для уменьшения коробления. Из конструкционной цементируемой стали марки 18Х2Н4МА

Термическая обработка	$\sigma_T$ , кгс/мм <sup>2</sup>	$\sigma_B$ , кгс/мм <sup>2</sup>	$\delta$ , %	$\psi$ , %	$A_{H^*}$ , кгс·м/см <sup>2</sup>	НВ
Закалка в масле при т-ре 850—880 °С; отпуск при т-ре 560 °С; охлаждение на воздухе	≥ 75	≥ 95	≥ 12	≥ 50	≥ 9	—
Закалка в масле при т-ре 830—860 °С; отпуск при т-ре 500—600 °С; охлаждение на воздухе	≥ 85	≥ 100	≥ 12	≥ 55	≥ 10	~ 350
Закалка в масле при т-ре 930—950 °С; отпуск при т-ре 600—675 °С; охлаждение на воздухе	≥ 85	≥ 100	≥ 15	≥ 50	≥ 9	~ 350
Закалка на воздухе при т-ре 950 °С; отпуск при т-ре 200 °С; охлаждение на воздухе	≥ 85	≥ 115	≥ 10	≥ 45	≥ 10	—
Закалка в масле при т-ре 880—900 °С; отпуск при т-ре 640—660 °С; охлаждение на воздухе	≥ 75	≥ 90	≥ 14	≥ 50	≥ 6	—
Закалка в масле при т-ре 800—860 °С; отпуск при т-ре 500—580 °С; охлаждение на воздухе	—	≥ 120	≥ 10	≥ 40	≥ 4	~ 350

изготавливают высоконагруженные изделия (напр., зубчатые колеса, колесчатые валы, оси). В инструментальных сталях молибден улучшает красностойкость, прокаливаемость, износостойкость, повышает стойкость их против отпуска, жаропрочность, устраняет отпускную хрупкость. Молибденовые низколегированные стали (марок 5ХНМ, 5ХГМ) применяют для изготовления горячих штампов, закалку к-рых даже при относительно больших размерах осуществляют в масле или в струе сжатого воздуха. Из стали марки Х12М изготавливают холодные штампы, накатные ролики, валки, глазки для калибрования и др. Молибден (от 0,6 до 1,0, а иногда до 2%) добавляют в быстрорежущую сталь для значительного повышения производительности резания, им заменяют часть вольфрама. По сравнению с вольфрамовыми у молибденовольфрамовых быстрорежущих сталей худшие технологические (большая склонность к росту зерна, к обезуглероживанию), но лучшие мех. св-ва. Из молибденовых быстрорежущих сталей изготавливают режущий инструмент. Повышенная жаропрочность молибденовых жаропрочных сталей обусловлена тем, что молибден повышает т-ру рекристаллизации феррита и способствует образованию тонкодисперсных спец. карбидов (напр.,  $\text{Mo}_2\text{C}$ ) при рабочей т-ре 450—600° С. Трубы паронагревателей, паропроводов и коллекторов энергетических установок, арматуру паровых котлов и турбин, эксплуатируемых при т-ре 500—580° С и подверженных ползучести, но малонагруженных, изготавливают из низкоуглеродистых молибденовых, хромомолибденовых и хромомолибденованадиевых сталей марок 15М, 12ХМ, 12МФ и 25Х1МФ. Детали и узлы, эксплуатируемые при больших напряжениях и т-ре, изготавливают из сложнолегированных сталей мартенситного класса марки 15Х11МФ. Для получения оптимальной жаропрочности молибденовые жаропрочные стали подвергают нормализации или закалке с последующим старением (см. Старе-

ние металлов). В аустенитных сталях молибден повышает жаропрочность вследствие выделения интерметаллидов (при ~ 6% Мо). Эти стали применяют для изготовления изделий, эксплуатируемых в нагруженном состоянии до температуры 800° С. Нержавеющие стали марок Х17Н13М2Т и Х18Н12М3Т стойки против коррозии в органических и серной к-тах, в морской воде, а особенно против воздействия хлоридов, что сказывается прежде всего в уменьшении точечной коррозии. Из низкоуглеродистых (менее 0,06% С) аустенитных сталей марок 0Х23Н28М2Т и 0Х23Н28М3Д3Т изготавливают сварные конструкции и узлы, стойкие против действия горячих фосфорной и серной к-т. Недостаток этих сталей — большая чувствительность к межкристаллитной коррозии, зависящая от содержания углерода. В магнитных сталях (марки ЕХ9К15М) молибден увеличивает коэрцитивную силу. Лит.: Металловедение и термическая обработка стали и чугуна. Справочник. М., 1956; Шмыков А. А. Справочник термиста. М., 1961; Журавлев В. Н., Николаев О. П. Машиностроительные стали. М., 1968; Гудремон Э. Специальные стали, т. 2. Пер. с нем. М., 1966. А. В. Бильченко.

**МОЛИБДЕНОВЫЙ ПОРОШОК** — мелкие частицы молибдена различной формы. М. п. содержит примеси (0,001—0,002%) калия, натрия, вольфрама, алюминия, кальция, железа, никеля, хрома, кремния и меди. Содержание углерода — 0,001 ÷ 0,01%, азота — 0,002 ÷ 0,003%, кислорода — 0,05 ÷ 0,2%. Насыпная масса М. п. (при свободной насыпке) 0,9 ÷ 1,4 г/см<sup>3</sup>, масса утряски 1,6 ÷ 2,2 г/см<sup>3</sup>, уд. поверхность 1,0—1,5 м<sup>2</sup>/г, размер частиц 0,1—6,0 мкм. Произ-во М. п. основано на восстановлении чистой трехокиси молибдена (получаемой термическим разложением парамолибдата аммония) водородом. Процесс протекает в две стадии:  $\text{MoO}_3 + \text{H}_2 = \text{MoO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ,  $\Delta H_{298}^0 = -20,3$  ккал/моль;  $\text{MoO}_2 + 2\text{H}_2 = \text{Mo} + 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\Delta H_{298}^0 = +22,5$  ккал/моль. Первая стадия восстановления (температура до 650° С) — экзотермическая, при к-рой значения констант равновесия реакции столь велики ( $K_p = 1,7 \cdot 10^6$  при

тре 400° С), что реакция практическими необратима и может протекать в сильно увлажненном водороде. Вторая стадия (т-ра 850—950° С) протекает с поглощением тепла, значения констант равновесия реакции низкие ( $K_p = 0,55$  при т-ре 927° С), поэтому полное восстановление возможно лишь при использовании хорошо осушенного водорода. Восстановление проводят в многотрубных печах с непрерывным автоматическим продвижением лодочек вдоль труб; для первой стадии восстановления используют также барабанные вращающиеся печи. В зависимости от режима продвижения лодочек в выгружаемом из печи порошке содержание кислорода составляет 0,4—1,5%. Иногда вводят третью стадию восстановления (т-ра 1000—1100° С), что позволяет снизить содержание кислорода до 0,05—0,2%. Средний размер частиц порошка определяется в основном условиями (т-рой) первой стадии восстановления. Менее распространены способы получения порошка восстановлением молибдена из галогенидов водородом и термической диссоциацией карбонила молибдена. Восстановление галогенидов водородом в «факеле» дает возможность получить высокодисперсные порошки, восстановление в «кпящем слое» приводит к образованию порошков с частицами сферической формы размером 100—500 мкм. Из М. п. методами порошковой металлургии или плавкой (дуговой, электроннолучевой) изготавливают заготовки металлического молибдена. Лит.: Зеликман А. Н. Молибден. М., 1970; Цветные металлы. Свойства. Сортамент. Применение. М., 1973; Агте К., Вацек И. Вольфрам и молибден. Пер. с чеш. М.—Л., 1964.

А. Н. Зеликман.

**МОНЕЛЬ-МЕТАЛЛ** [по имени канадского изобретателя и промышленника А. Монеля (А. Monell)] — сплав никеля с медью, легированный железом, марганцем и др. элементами. Разработан (1905) в Канаде. В СССР изготавливают М.-м. марки НМЖМц 28-2,5-1,5 (27 — 29% Cu, 2 — 3% Fe, 1,2—1,8% Mn, остальное никель). М.-м. характеризуется высокой прочностью и хорошей пластичностью в холодном и горячем состоянии, значительной коррозионной стойкостью (в воде, на воздухе,

во мн. кислотах и крепких щелочах). Удельная плотность 8,8 г/см<sup>3</sup>; предел прочности на растяжение 50 кгс/мм<sup>2</sup>; относительное удлинение 35%;  $HV = 135 \div 210$ . Полуфабрикаты из М.-м. изготавливают в виде листов, плит, лент, прутков и проволоки. М.-м. используют для изготовления деталей в хим., газовой, нефтяной промышленности, судостроении, машино- и аппаратостроении.

Лит.: Смирягин А. П., Смирягина Н. А., Белова А. В. Промышленные цветные металлы и сплавы. М., 1974; Воробьева Г. Я. Коррозионная стойкость материалов в агрессивных средах химических производств. М., 1975.

З. А. Климак.

**МОНОКОРУНД** — искусственный корунд в виде монокристаллов гексагональной системы; разновидность электрокорунда. Отличается от корунда более совершенным строением. Содержит в зерне около 97%  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Твердость по Моосу 9. Плотность 3,99 г/см<sup>3</sup>. Т-ра плавления 2050° С. Показатели преломления:  $n_0 = 1,768$ ;  $n_e = 1,760$ . М. получают из бокситов окисьюльфидным методом, сплавляя их в электр. печи с сернистым железом и восстановителем (антрацитом или коксом). Образующийся в расплаве раствор окиси алюминия при остывании кристаллизуется в виде правильно развитых кристаллов корунда. Оптимальным для получения М. является содержание в расплаве 4—7% сульфидов алюминия и менее 3% сульфидов кальция. М. используют преим. как абразивный материал, реже — для изготовления огнеупорных и электроизоляционных изделий. М. выпускают зернистостью от № 5 до № 80 в соответствии с ГОСТом 3647—71.

Лит.: Филоненко Н. Е., Лавров И. В. Петрография искусственных абразивов. М.—Л., 1958; Применение и обработка синтетического корунда. М., 1966.

Е. П. Мухачук.

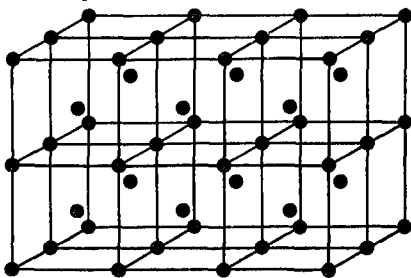
**МОНОКРИСТАЛЛ** (от греч.  $\mu\acute{o}\nu\omicron\varsigma$  — один, единственный) — кристалл, в объеме которого атомы (ионы) расположены периодически в соответствии с типом кристаллической решетки. В природе встречаются М. некоторых минералов (каменной соли, кварца, алмаза и др.) с различ-

ной степенью совершенства. М. мн. веществ выращивают искусственно — *кристаллизацией* из газовой, жидкой или твердой фазы. Если М. выращивают в условиях, когда препятствий свободному росту по всем направлениям нет, он принимает форму полиэдра, симметрия к-рого связана с типом кристаллической решетки. Применяя спец. методы, выращивают достаточно совершенные М. любой необходимой формы. Реальные М. содержат точечные дефекты (*вакансии*, междоузельные атомы, атомы примесей и т. д.), что приводит к некоторым отклонениям от строгой периодичности в пространственном расположении атомов, а также линейным и плоским дефектам, вызывающие еще более значительные отклонения от идеальной (совершенной) структуры (см. *Дефекты в кристаллах*). Строго периодическим расположением атомов (рис.) обладали бы лишь идеальные М. По степени совершенства реальные М. подразделяют на немозаичные (почти идеальные) и мозаичные. Наиболее совершенные немозаичные М. содержат только точечные дефекты; в менее совершенных немозаичных М. есть *дислокации* и ограниченные частичными дислокациями дефекты упаковки. Дифракция рентгеновских лучей на таких М. описывается динамической теорией рассеяния. Мозаичные М., состоящие из *блоков мозаики*, несколько разориентированных по отношению друг к другу (на углы до нескольких десятков минут), при малых размерах блоков ( $10^{-5}$  см и менее) рассеивают рентгеновские лучи в соответствии с кинематической теорией рассеяния. Увеличение углов разориентации между блоками до величины порядка десятков градусов приводит к поликристаллическому состоянию (см. *Поликристалл*). Мн. параметры, характеризующие св-ва М. (температурный коэфф. линейного расширения, *магнитная проницаемость*, модуль упругости и др.), в общем не одинаковы по различным кристаллографическим направлениям. Характер *анизотропии* свойств М. определяется симметрией кристаллической

решетки и может быть проанализирован в тензорной форме. Многие св-ва М. (электрические, оптические, прочностные и др.) в значительной степени зависят от его совершенства и содержащихся в нем примесей. М. обладают особыми физ. св-вами. Так, М. алмаза и боразона отличаются высокой *твердостью*, М. кварца является *пьезоэлектрическим материалом*. Под влиянием внешних воздействий (света, т-ры, давления, мех. напряжений и др.) М. изменяют свои св-ва. Наиболее совершенные М. применяют в полупроводниковой технике, квантовой электронике, вычислительной технике и др. Лит.: Козлова О. Г. Рост и морфология кристаллов. М., 1972; Сомов А. И., Тихоновский М. А. Эвтектические композиции. М., 1975; Хонигман Б. Рост и форма кристаллов. Пер. с нем. М., 1961; Лейбфрид Г. Микроскопическая теория механических и тепловых свойств кристаллов. Пер. с нем. М.—Л., 1963; Най Дж. Физические свойства кристаллов. Пер. с англ. М., 1967; Лодиз Р., Паркер Р. Рост монокристаллов. Пер. с англ. М., 1974.

Л. В. Тихонов.  
**МОНООКИСЬ КРЕМНИЯ**,  $\text{SiO}$  — низшее соединение кремния с кислородом. Аморфный порошок желтовато-коричневого цвета. Плотность  $2,24 \text{ г/см}^3$ ;  $\Delta H_{298}^0 = -99\,500 \pm 5000 \text{ кал/моль}$ ;  $S_{298}^0 = 11,1 \pm 1,5 \text{ э. е.}$  Твердая М. к. находится в метастабильном состоянии. Термодинамически стабильна в виде пара при т-ре около  $1400^\circ \text{ С}$ . В паровой фазе моноксид обнаружен димер  $\text{Si}_2\text{O}_2$ . В компактном состоянии М. к. устойчива по отношению к кислороду вследствие образования защитной поверхностной пленки из *диоксида кремния*. При взаимодействии М. к. с водой ( $\text{SiO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SiO}_2 + \text{H}_2$ )

Идеальное расположение атомов в монокристалле с объемноцентрированной кубической решеткой.



пленка из двуокиси кремния также препятствует дальнейшему протеканию реакции. М. к. растворима в щелочах ( $\text{SiO}_2 + 2\text{MOH} \rightarrow \text{H}_2 + \text{M}_2\text{SiO}_3$ ), кислотостойка, полностью растворима только в плавиковой кислоте с добавками окислителей. В виде тонких ( $2000 \div 9000 \text{ \AA}$ ) пленок, полученных испарением компактной монооксида (или микрогетерогенной смеси  $\text{Si} + \text{SiO}_2$ ), обладает высокой стабильностью электрофиз. характеристик. Однако воспроизводимость ее параметров зависит от условий осаждения, в частности от скорости напыления и величины  $p_{\text{O}_2}$  в камере, которые влияют на состав конечного продукта. Диэлектрическая проницаемость  $4,1 \div 5,8$ ; диэлектрические потери  $\text{tg } \delta = 0,001 \div 0,005$  ( $f = 1 \text{ кгц}$ ); уд. емкость  $\sim 10^4 \text{ нф/см}^2$ , температурный коэфф. емкости  $2,5 \cdot 10^{-4} \div 5,2 \cdot 10^{-5}$  (температура  $20-170^\circ \text{C}$ ); электр. прочность  $(1,5 \div 3,7) \cdot 10^6 \text{ в/см}$ ; сопротивление утечки на постоянном токе  $R_S > 5 \cdot 10^9 \text{ ом}$ . М. к. получают возгонкой смеси кремния и двуокиси кремния в вакууме при  $t$ -ре  $1250-1300^\circ \text{C}$ , а также восстановлением двуокиси кремния углем ( $\text{SiO}_2 + \text{C} \rightarrow \text{SiO} + \text{CO}$ ) или карбидом кремния ( $\text{SiO}_2 + \text{SiC} \rightarrow \text{Si} + \text{SiO} + \text{CO}$ ) в дуговой печи. Тонкие моноокисные пленки применяют для создания оптических покрытий, в качестве пассивирующего слоя (см. Пассивирование) и диэлектрика в тонкопленочных микроэлектронных устройствах. Порошок

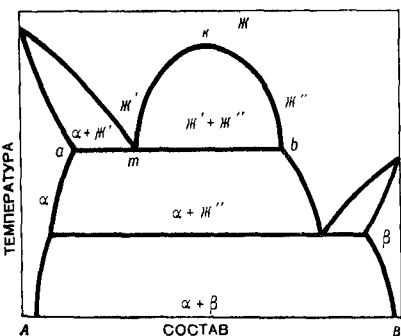
М. к. с добавками окиси алюминия и окиси магния используют как абразивный материал.

Лит.: Гельс П. В., Есин О. А. Процессы высокотемпературного восстановления. Свердловск, 1957; Торопов Н. А., Варзавский В. П. Высокотемпературная химия силикатных и других окисных систем. М.—Л., 1963.

Я. А. Угай.

**МОНОТЕКТИКА** (от греч.  $\mu\acute{o}\nu\omicron\varsigma$  — один и  $\tau\eta\kappa\iota\tau\acute{o}\varsigma$  — расплавленный), монотектическое превращение — реакция распада в двухкомпонентных системах жидкой фазы на твердую и жидкую иного состава. В ходе монотектической реакции из жидкой фазы  $J'_m$  при отводе тепла образуется твердая фаза  $\alpha_a$  и жидкая фаза  $J''_b$  (рис.). Если давление постоянно, эта обратимая реакция протекает изотермически и осуществляется в сплавах, составы к-рых на диаграмме состояния лежат в пределах монотектической горизонтали  $ab$ . При охлаждении расплавов, составы которых определяются отрезком  $mb$ , монотектической реакции предшествует распад однородной жидкости на жидкости  $J'$  и  $J''$ . Их состав описывается бинадальной кривой  $mkb$ . При монотектической температуре, соответствующей изотерме  $ab$ , в равновесии находятся жидкости состава точек  $m$  и  $b$  ( $J'_m$  и  $J''_b$ ) и твердая фаза состава точки  $a$  ( $\alpha_a$ ). В процессе кристаллизации из жидкого расплава состава точки  $m$  выделяются дендритообразные кристаллы твердой фазы  $\alpha$ . При медленной (равновесной) кристаллизации сплавов, составы к-рых лежат в интервале отрезка  $mb$ , происходит разделение жидкого расплава на два несмешивающихся слоя составов точек  $m$  и  $b$ , в каждом из к-рых дальнейшее затвердевание происходит обособленно. Ниже монотектической  $t$ -ры из жидкости  $J''$  происходит выделение фазы  $\alpha$  с последующей кристаллизацией жидкости по эвтектическому (как изображено на рис.) или др. типу. В трехкомпонентной системе при постоянном давлении монотектическое равновесие устанавливается между дву-

Диаграмма состояния двухкомпонентной системы с монотектикой.



мя жидкостями и двумя твердыми фазами. См. также *Монотектоид*.

*Лит.:* Аносов В. Я., Погосин С. А. Основные начала физико-химического анализа. М.—Л., 1947; Штейнберг С. С. Металловедение, т. 1. Свердловск—М., 1952; Петров Д. А. Тройные системы. М., 1953; Райнз Ф. Диаграммы фазового равновесия в металлургии. Пер. с англ. М., 1960. А. К. Шурин.

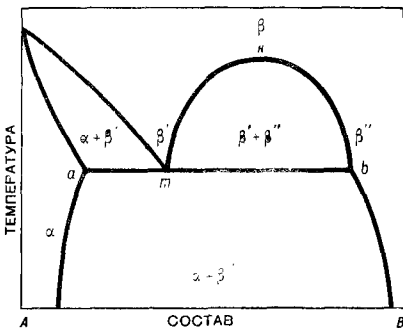
**МОНОТЕКТОИД** (от греч. *μόνος* — один, *τήκτός* — расплавленный и *εἶδος* — вид), **монопотектоидное превращение** — реакция распада в двухкомпонентных системах твердой фазы на две другие твердые фазы отличного состава, одна из к-рых при повышенной т-ре дает ряд *твердых растворов* с исходной фазой. В ходе монотектоидной реакции из твердой фазы  $\beta'_m$  при отводе тепла образуются твердые фазы  $\alpha_a$  и  $\beta_b$  (рис. ). Монотектоидная реакция обратима и, если давление постоянно, протекает изотермически при монотектоидной т-ре, изображаемой на *диаграмме состояния* изотермой *ab*. При охлаждении расплавов, составы к-рых определяются отрезком *mb*, монотектоидной реакции предшествует распад однородного твердого раствора  $\beta$  на твердые растворы  $\beta'$  и  $\beta''$ . Их состав описывается бинальной кривой *mbk*. Находящиеся в равновесии фазы имеют составы точек *a*, *m* и *b* ( $\alpha_a$ ,  $\beta'_m$  и  $\beta_b$ ). Структура сплава, образовавшаяся в результате монотектоидного превращения, аналогична структуре *эвтектоида*, отличаясь от нее лишь тем, что у исходной фазы  $\beta'_m$  и одной из образующихся фаз  $\beta_b$  однотипны кристаллические решетки.

*Лит.:* Петров Д. А. Тройные системы. М., 1953. А. К. Шурин.

**МОНТОРИЛЛОНИТ** [от назв. города Монморийон (Montmorillon) во Франции] — минерал класса *силикатов*; магниевая разновидность монтмориллонит-бейделлитового изоморфного ряда. Состав ряда изменяется от силиката кальция, натрия, магния и железа собственно монтмориллонита —  $(\text{Ca}, \text{Na}) (\text{Mg}, \text{Fe})_2 \times (\text{OH})_2 [\text{Si}_4\text{O}_{10}] \cdot n \text{H}_2\text{O}$  до алюмо-

силиката натрия, кальция, алюминия и магния бейделлита —  $(\text{Na}, \text{Ca}) (\text{Al}, \text{Mg})_2 (\text{OH})_2 [\text{AlSi}_3\text{O}_{10}] \cdot n \text{H}_2\text{O}$ . Употребляется также как групповое название минералов со структурой монтмориллонита. В результате изоморфных (см. *Изоморфизм*) замещений образуются разновидности: *нонтропит* —  $\text{Fe}_2 (\text{OH})_2 \times [\text{Si}_4\text{O}_{10}] \cdot n \text{H}_2\text{O}$ , *сапонит* —  $\text{Mg}_3 (\text{OH})_2 [\text{Si}_4\text{O}_{10}] \cdot n \text{H}_2\text{O}$ , *соконит* —  $(\text{Al}, \text{Zn})_2 (\text{OH})_2 [\text{Si}_4\text{O}_{10}] \times \times \text{H}_2\text{O}$ , *волконсконит* —  $(\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Cr}, \text{Al})_3 (\text{OH})_2 [\text{Si}_4\text{O}_{10}] \times \times \text{H}_2\text{O}$  и *гекторит* —  $(\text{Mg}, \text{Li})_2 (\text{OH})_2 [\text{Si}_4\text{O}_{10}] \cdot n \text{H}_2\text{O}$ . Хим. состав (%):  $\text{SiO}_2$  — 33,00 ÷ 56,00;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  — 0,14 ÷ 29,90;  $\text{CaO}$  — 0,16 ÷ 3,52;  $\text{Na}_2\text{O}$  — 0,11 ÷ 3,04;  $\text{MgO}$  — 0,23 ÷ 31,61;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  — 0,03 ÷ 29,46;  $\text{FeO}$  — 0,19 ÷ 0,95;  $\text{H}_2\text{O}$  — 11,96 ÷ 26,00. Сингония моноклиная. Кристаллическая структура слоистая, состоит из трехслойных пакетов, содержащих два кремнекислородных тетраэдрических слоя, разделенных октаэдрическим слоем. Связь между пакетами очень слабая, вследствие чего молекулы воды и др. полярных жидкостей, а также обменные катионы могут входить в межпакетное пространство, вызывая расширение решеток по оси *c*, что определяет специфические св-ва минерала. Между силикатными слоями находятся адсорбированные обменные катионы (кальция, магния, натрия и т. д.), к-рые компенсируют излишний отрицательный заряд, возникший в результате замещений в его кристаллической решетке  $\text{Si}^{+4}$  на  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  на  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ .

Диаграмма состояния двухкомпонентной системы с монотектоидом.



и т. д. В некоторых М. обменным ионом является ион водорода. Наиболее распространены диоктаэдрические разновидности М., в к-рых очень незначительная часть  $Al^{3+}$  замещена на  $Mg^{2+}$  и  $Fe^{2+}$ , а  $Si^{4+}$  на  $Al^{3+}$ . Минерал встречается в виде скрытокристаллических, тонкодисперсных и землистых агрегатов. Нонтронит иногда образует плотную опаловидную массу. Св-ва изменяются в зависимости от состава, степени совершенства структуры и гидратации. Спайность совершенная по (001) (см. *Спайность минералов*). Цвет М., бейделлита, сапонита — белый, серый, бурый, зеленоватый; нонтронита — зеленовато-желтый, фиштакково-зеленый; соконита — темно-бурый, темно-голубой (см. *Цвет минералов*).

Блеск слабый, восковой (см. *Блеск минералов*). Минералы мягкие, жирные на ощупь. Плотность 1,7—2,9 г/см<sup>3</sup>. Твердость 1,5—2,5. Средний показатель преломления дисперсных агрегатов от 1,48 до 1,66, возрастает с увеличением содержания железа, хрома и никеля. Двупреломление 0,025—0,040. Минералы отличаются резко выраженной способностью к катионному обмену. Емкость катионного обмена М. — 80—150 мг-экв на 100 г. Емкость анионного обмена — 23—31 мг-экв на 100 г. Характерной особенностью минералов является способность к набуханию (см. *Набухаемость*) при наличии воды. Содержание воды в минералах изменяется в зависимости от давления водяных паров в окружающей среде. При нагревании М. до т-ры 200° С выделяется вся молекулярная вода. При т-ре 400—700° С происходит потеря гидроксидов, при т-ре 800—900° С минерал разрушается и (в зависимости от состава) образуются высокотемпературные фазы: кварц, кристобалит, кордиерит, мулит, энстатит, шпинели и анортит. Минералы группы М. образуются преим. при экзогенных процессах выветривания в условиях щелочной среды при разрушении вулканических туфов, пепла и основных изверженных горных пород. М. образуется в основном при разложении вулканического пепла, нонтронит — при выветривании богатых же-

лезом и магнием пород. Бейделлит встречается в коре выветривания основных и ультраосновных пород, соконит — в зоне окисления свинцово-цинковых месторождений; сапонит образуется при изменении серпентинитов. Наиболее широко минералы распространены в осадочных породах, где нередко являются породообразующими. М. синтезирован из стекол, отвечающих составу нормального алюминевого бейтонита, и из природного обсидиана, а также из смеси гликозема и кремнезема (при наличии гидратов в автоклаве) в щелочной среде и из смеси осажденных гелей гликозема и кремнезема в щелочной среде при т-ре 390° С и давлении до 260 ат. Сапонит синтезирован из хлорида магния и силикагеля при наличии гидроокисей натрия и калия. Гекторит синтезирован при атмосферном давлении и т-ре кипения из водной суспензии, содержащей около 10% твердых веществ — гидроокиси магния и силикагеля с добавкой гидроокисей натрия, лития или фторида лития. М. используют в качестве адсорбентов, в керамике и в буровых растворах, при произ-ве бумаги, резины и красок, для очистки воды, при удалении радиоактивных отходов и др.

Лит.: Бетехтин А. Г. Курс минералогии. М., 1961; Мазаренко Е. К. Курс минералогии. М., 1971; Вопросы минералогии глин. Пер. с англ. М., 1962; Грим Р. Е. Минералогия и практическое использование глин. Пер. с англ. М., 1967. В. В. Малашевский.

**МОНЦОНИТ** [от назв. горы Монцони (Monzoni) в Италии] — полнокристаллическая глубинная магматическая порода, занимающая по минер. составу и химизму промежуточное положение между *габбро* и *сиенитом*. Синонимы: *габбросиенит*, *ортоткласовое габбро*. Различают М. кварцевые, оливиновые, гиперстенновые и амфиболовые; грубозернистые лейцит-оливин-авгитовые (сомманты) и богатые калишпатом тонкозернистые амфибол-диопсидовые разновидности (игоиты) и монцонит-порфиры с вкрапленниками плагиоклаза и калишпата. Хим. состав большинства

монокситов (%):  $\text{SiO}_2$  —  $48,45 \div 58,38$ ;  $\text{TiO}_2$  —  $0,9 \div 1,0$ ;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  —  $22,60 \div 16,24$ ;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  —  $1,63 \div 1,9$ ;  $\text{FeO}$  —  $4,85 \div 3,37$ ;  $\text{MgO}$  —  $2,41 \div 1,68$ ;  $\text{CaO}$  —  $4,57 \div 7,23$ ;  $\text{Na}_2\text{O}$  —  $3,98 \div 8,60$ ;  $\text{K}_2\text{O}$  —  $5,36 \div 3,87$ ; потери при прокаливании —  $0,85 \div 2,25\%$ . Текстура массивная, реже трахитовидная. Структура обычно монцитовая (разновидность гипидиоморфнозернистой), где резко идиоморфные относительно калишпата плагиоклазы образуют своеобразную сетку из таблитчатых и призматических зерен. В ее ячейках заключены калишпаты и темноцветные минералы. Встречаются панидиоморфнозернистые и близкие им структуры. Плотность  $2,75-2,83 \text{ г/см}^3$ . М. рассматривают как продукт раскристаллизации магмы в условиях больших или умеренных (монцитит-порфиры) глубин. Используют как облицовочный камень и бутощебеночный материал.

Лит.: Левинсон-Лессинг Ф. Ю. Петрография. Л.—М., 1940; Заварицкий А. Н. Пересчет химических анализов изверженных горных пород и определение химических типов их. М., 1960; Заварицкий А. Н. Изверженные горные породы. М., 1961; Справочник физических констант горных пород. Пер. с англ. М., 1969. Б. Г. Яковлев.

**МОРОЗОСТОЙКОСТЬ** — способность насыщенного водой материала сохранять физико-механические свойства при действии знакопеременных температур. Связана с водостойкостью, плотностью и пористостью материала, обуславливает его долговечность (см. Долговечность материалов). М. характеризуют маркой ( $M_{\text{мрз}}$ ) — числом циклов попеременного замораживания и оттаивания, которое может выдерживать образец, снижая прочность на сжатие не более чем на 25% и теряя не более 5% массы. Степень М. материала любой марки устанавливают по ф-ле

$$K_{\text{мрз}} = \frac{R_{\text{мрз}}}{R_{\text{нас}}},$$

где  $K_{\text{мрз}}$  — коэффициент морозостойкости;  $R_{\text{мрз}}$  — предел прочности на сжатие материала, испытанного на морозостойкость;  $R_{\text{нас}}$  — предел

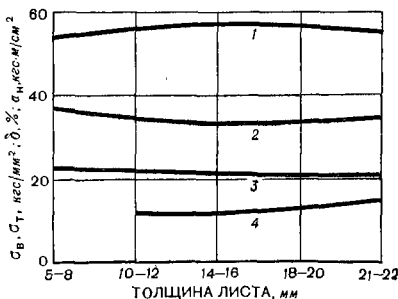
прочности на сжатие насыщенного водой материала (до замораживания). У морозостойких материалов  $K_{\text{мрз}} > 0,75$ . Для определения М. образец материала замораживают в спец. камере при  $t$ -ре —  $15^\circ \text{C}$ , а затем оттаивают его в воде,  $t$ -ра к-рой  $15-20^\circ \text{C}$ . Основные причины снижения прочности и разрушения материала: увеличение (до 10%) объема свободной (гравитационной) и физически связанной (адсорбированной) воды в порах при замерзании, возникающие при этом внутренние напряжения. Эти напряжения обуславливаются заполнением пор водой (на 85—90%), что происходит при многократно повторяющемся водонасыщении. М. стеновых материалов 15—25, асбестоцементных материалов 25—50, бетонов для гидротехнических сооружений (см. Гидротехнический бетон), дорожных покрытий и мостовых конструкций 50—300. М. бетона повышают введением поверхностно-активных веществ, снижая тем самым водопотребность бетонной смеси и регулируя структуру бетона.

Лит.: Горчаков Г. И., Капкин М. М., Скрамтаев Б. Г. Повышение морозостойкости бетона в конструкциях промышленных и гидротехнических сооружений. М., 1965; Бетон для строительства в суровых климатических условиях. Л., 1973. А. И. Конопленко.

**МОРСКАЯ ЛАТУНЬ** — то же, что и оловянистая латунь.

**МОСТОСТРОИТЕЛЬНАЯ СТАЛЬ** — сталь, отличающаяся высокой ударной вязкостью. Используется для изготовления мостовых конструкций. Применяется с конца 19 в. Раз-

Зависимость предела прочности на растяжение (1), предела текучести (2), относительного удлинения (3) и ударной вязкости (4) мостостроительной стали марки НЛ2 от толщины листа.





личают М. с. (табл. 1) углеродистую (марок М16С и Ст.3 мост.) и низколегированную (марок НЛ1 и НЛ2) горячекатаную, листовую, широкополосную, сортовую и фасонную. Низколегированная М. с. обладает более высоким пределом текучести (рис.) и бóльшим (в 1,5 раза) сопротивлением атмосферной коррозии, чем углеродистая. Выплавляют М. с. в мартеновских печах. Усадочные раковины и рыхлоты удаля-

рации напряжений, не склонна к хрупкому разрушению и старению (см. *Старение материалов*), хорошо сваривается без уменьшения вязкости в сварном шве. Ударную вязкость листовой и широкополосной М. с. определяют при комнатной (+20° С) и отрицательной (−20° С) т-ре на продольных и поперечных

Таблица 1. Химический состав и свойства мостостроительных сталей

Марка стали	Содержание элементов, %								$\sigma_B$ , кгс/мм <sup>2</sup>	$\sigma_T$ , кгс/мм <sup>2</sup>	δ, %		ψ, %
	C	Mn	Si	Cr	Ni	Cu	P	S					
							не более						
Сорта сталь	Листовая сталь												
М16С	0,12—0,20	0,40—0,70	0,12—0,25	≤0,3	≤0,3	≤0,3	0,045	0,040	38	23	24	22	50
Ст. 3 мост.	0,14—0,22	0,40—0,65	0,15—0,30	—	—	—	0,050	0,045	38	24	24	22	50
НЛ1	≤0,15	0,5—0,8	0,3—0,5	0,5—0,8	0,3—0,7	0,3—0,5	0,045	0,040	42	30	—	20	—
НЛ2	0,12—0,24	0,3—0,8	0,3—0,5	0,5—0,8	0,3—0,7	0,3—0,5	0,045	0,040	48—63	34	—	18	—

ют, отрезая прибыльную и хвостовую части слитка, качество к-рого проверяется травлением темплетов. М. с. малочувствительна к концент-

Таблица 2. Ударная вязкость мостостроительной (углеродистой) стали марки М16С

Сталь	$a_H$ , кгс · м/см <sup>2</sup> , не менее		
	+20° С	−20° С	+20° С после старения
Листовая и широкополосная:			
продольный образец	8,0	4,0	4,0
поперечный образец	7,0	3,5	3,5
Сортовая и фасонная	10,0	4,0	5,0

Примечание: Сталь после предварительного растяжения заготовки на 10% и отпуска при т-ре 250° С в течение 1 ч.

образцах, ударную вязкость сортовой и фасонной М. с. — только на продольных образцах. Уменьшение ударной вязкости стали марки М16С при т-ре −20° С не должно превышать 50% исходного значения (табл. 2). Для проката толщиной менее 8 мм допускается снижение относительного удлинения на 1% на каждый миллиметр уменьшения толщины, а для проката толщиной более 18 мм — на 0,25% на каждый миллиметр увеличения толщины (но не более 2% абс.). Изгиб мостостроительной листовой стали (толщина листа до 25 мм) предусматривает деформацию без разрушения до соприкосновения сторон. В изломе М. с. не должно быть *расслоений*. Сталь марки М16С используют для изготовления сварных, а сталь марки Ст. 3 мост. (вследствие повышенного содержания кремния) — клепаных мостовых конструкций. Марки, хим. состав углеродистых и низколегированных М. с. приведены соответственно в ГОСТах 6713—53 и 5058—49.

Лит.: Шапов Н. П., Иньшаков Н. Н. Низколегированные стали повышенной прочности для металлических конструкций. М., 1951; Лейкин И. М., Черпашкин В. Г. Низколегированные строительные стали. М., 1952; Металловедение и термическая обработка сталей. Справочник, т. 2. М., 1962.

В. И. Лизунов, [Н. В. Паисов.]

**МРАМОР** (лат. marmor, от греч. μαρμαρόν — блестящий камень, каменная глыба) — мелко-, средне- и крупнозернистая карбонатная порода гранобластовой структуры. Состоит преим. из кальцита и представляет собой перекристаллизованный известняк или доломит. Примеси: кварц, полевой шпат, графит, гематит, пирит, лимонит, хлорит, брусит, тремолит, флогопит, рутил, гранат, турмалин и др. минералы, а также органические соединения, к-рые определяют важнейшие св-ва породы. В строительном деле М. наз. хорошо полирующиеся карбонатные породы средней твердости, относя к ним М. онисовые, кремнистые, коралловые, аммонитовые, мраморовидные известняки и доломиты, офиальциты, карбонатные конгломераты и брекчии. М. отличаются исключительным разнообразием окраски и рисунка. Способность пропускать свет на некоторую глубину (просвечиваемость) — особенно важное св-во статуарного мрамора. Физ. св-ва М.: объемная масса 2,65—2,90 г/см<sup>3</sup>; твердость 3; водопоглощение 0,15—0,50%; прочность на сжатие 500—2000 кгс/см<sup>2</sup>. Применяют М. после некоторой мех. обработки или в естественном виде. Важнейшие требования к М. определяются необходимостью получения блоков и плит соответствующих размеров и формы, способных выдерживать определенную мех. нагрузку, стойких катм. воздействию и легко поддающихся обтесыванию, распиливанию, шлифованию и полированию. М. применяют для облицовки зданий и интерьеров, для создания архитектурных деталей, произведений искусства. Для ваияния служит М. белый (часто с голубоватым, желтоватым или др. оттенком), плотный, без прожилков и трещин, с однородным мелкозернистым строением, хорошо полируемый. Из М.,

отличающегося высокими электроизоляционными св-вами, изготавливают распределительные доски. Кроме того, М. используют в качестве заменителей известняка в производстве многих строительных материалов и хим. продуктов, а мраморную крошку — при различных декоративно-отделочных, скульптурных и дорожно-строительных работах.

Лит.: Митрофанов Г. К., Шапов Н. А. Облицовочные и подолочные камни СССР. М., 1970; Семенченко Ю. В. [и др.]. Цветные камни Украины. К., 1974. Ю. Р. Данилович.

**МУЛЛИТ** [от назв. о. Мулл (Mull) в Шотландии],  $Al_2[O_3(O_{0,5}OH, F) \times \times Si_2AlO_{16}]$  — минерал класса силикатов. Хим. состав (%):  $Al_2O_3$  — 71,83;  $SiO_2$  — 28,17. Структура цепочечная, сингония ромбическая, вид симметрии дипирамидальный. Обычно встречается в виде мелких игольчатых и удлиненнопризматических, изредка округлых кристаллов. Спайность ясная по (010) (см. *Спайность минералов*). Плотность 3,08 г/см<sup>3</sup>. Твердость 6—7. В чистом виде бесцветен. Двухосный, положительный;  $2V = 45$ — $50^\circ$ . Показатели преломления:  $n_g = 1,654$ ;  $n_m = 1,644$ ;  $n_p = 1,642$ ;  $n_g - n_p = 0,012$ . Т-ра плавления  $1850^\circ C$  (без разложения), по др. данным, т-ра плавления  $1810^\circ C$  (с разложением на корунд и стекловидную массу). Если содержит примеси окислов железа и титана, показатели преломления повышаются и он плеохроитует (см. *Плеохроизм*): по  $N_g$  — фиолетово-розовый, по  $N_p$  — бесцветный. Природный М. имеет состав  $Al_4^{[6]} Al_4^{[4]} [O_3 \times \times (O_{0,5}OH, F) | Si_2AlO_{16}]$ . В технологической практике обычно используют название ф-лы М. в виде окислов:  $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ . М. встречается в контактово-метаморфизованных глинисто-песчаных породах. Получают его плавлением в электр. печах кианита (дистена), силлиманита, андалузита, каолина, огнеупорных глин и др. Может быть синтезирован и в твердой фазе. М. — важнейший минерал технических продуктов. Входит в состав фарфора, шамота, высокоглиноземистых огнеупоров и др. Является единственным соединением в системе  $Al_2O_3 \cdot SiO_2$ , устойчивым при высокой т-ре.

Лит.: Белякин Д. С., Ивнов Б. В., Лапин В. В. Петрография технического камня. М., 1952; Горюнов Н. А. [и др.]. Диаграммы состояния силикатных систем, в. 1-3. Л., 1969—72; Галахов Ф. Я. Обзор последних работ по системе  $Al_2O_3-SiO_2$  и муллиту. В кн.: Труды Шестого совещания по экспериментальной и технической минералогии и петрографии. М., 1962; Винчелл А. Н., Винчелл Г. Оптические свойства искусственных минералов. Пер. с англ. М., 1967. Л. И. Карякин.

**МУСКОВИТ** [англ. muscovite, от Muscovy — Московия (распространенное в средние века на Западе название России, откуда М. экспортировался на внешний рынок)],  $KAl_2(OH)_2[AlSi_3O_{10}]$  — минерал группы слюд. Разности: фенгит — М. с повышенным содержанием кремнезема; фуксит — хромсодержащий М.; ферримусковит — М. с повышенным содержанием трехвалентного железа; серицит — мелкочешуйчатый М.; шилинит — М. в виде лучистых, игольчатых и волокнистых агрегатов; жильбертит — близкая к серициту, но более крупночешуйчатая разность светло-зеленого цвета, характерная для альбандов рудных жил; росколит — ванадиевый М.; элахерит — барийсодержащий М. и др. Хим. состав (теоретический) (%):  $SiO_2$  — 45,2;  $Al_2O_3$  — 38,5;  $K_2O$  — 11,8;  $H_2O$  — 4,5. Природные М. обычно содержат примеси др. элементов: калий замещается натрием, рубидием, цезием, кальцием и барием; октаэдрический алюминий — трех- и двухвалентным железом, литием, хромом, марганцем и ванадием; гидроксил — фтором (фформусковит). Структура слоистая. Для большинства природных образцов характерна политипная (см. Политипизм) модификация  $2M_1$ , сингония у них моноклиная, вид симметрии призматический. В природе и в условиях спнтза М. образуется в виде чешуек, тонкозернистых агрегатов и кристаллов. Кристаллы чаще имеют пластинчатый облик (пинакоидальный габитус) и шестигугольную или ромбовидную форму в плоскости (001). Иногда отличаются зональным строением и sdвойникованы по слюдяному, реже хлоритовому закону. Спайность (см. Спайность минералов) весьма совершенная по (001). Плотность 2,75—3,00 г/см<sup>3</sup>. Твердость

на плоскости (001) равна 2—3. Окраска зависит от содержания хромофоров (хрома, марганца и железа). Встречаются бесцветные, зеленые (фуксит), бурые, желтые, красные и розовые разности (см. Цвет минералов). Блеск стеклянный (см. Блеск минералов). М. — прозрачный минерал, двухосный, отрицательный;  $2V = 24-48^\circ$ . Показатели преломления:  $n_g = 1,588-1,615$ ;  $n_m = 1,582-1,611$ ;  $n_p = 1,552-1,572$ .

Спайные пластинки гибки и упруги — модуль упругости 22 133 кгс/мм<sup>2</sup>. М. среди слюд отличается наиболее высокими электроизоляционными свойствами — удельное электрическое сопротивление достигает  $10^{16}$  ом · см. Изоморфные примеси и дефекты решетки ухудшают его диэлектрические св-ва. На кривой нагревания наблюдаются эндотермические эффекты при т-рах 860 и 1100° С. Первый обусловлен выделением гидроксила, второй — разрушением кристаллической решетки. М. (фформусковит) получают при высокой т-ре из сплавленной смеси, состоящей из соответствующего силикатного расплава и фторидов. М. — широко распространенный минерал интрузивных пород, пегматитов, гидротермальных жил, метаморфических сланцев и осадочных образований. Осн. масса мусковита пегматитов образуется в результате метасоматического замещения калишпата, при этом могут возникнуть крупные кристаллы и их скопления размером до 1—2 м в поперечнике. Применение М. определяется уникальными электроизоляционными св-вами. Листовой М. — наиболее стабильный и стойкий электроизоляционный материал. Его используют в радиоэлектронике, электротехнике, телемеханике и др. отраслях техники. Мелкочешуйчатый М. и его порошок применяют в строительстве, в произ-ве красок, автомобильных шин, керамических изделий, огнестойких и др. материалов.

Лит.: Слюды СССР. Л. — М., 1937; Марков П. Н., Лашев Е. К. Слюда, в. 1. М. — Л., 1948; Лазаренко Е. К. Курс минералогии. М., 1971; Вопросы геологии и минералогии слюд. Пер. с англ. М., 1965; Дир У. А., Хаун Р. А.,

Зусман Дж. Породообразующие минералы, т. 3. Пер. с англ. М., 1966.

В. И. Павлишин.

**МЫШЬЯК** (Arsenicum), As — хим. элемент V группы *периодической системы элементов*; ат. н. 33, ат. м. 74,9216. Кристаллы серо-стального цвета. В соединениях М. проявляет степени окисления — 3, +3 и +5. Природный М. состоит из стабильного изотопа  $^{75}\text{As}$ . Получены 14 радиоактивных изотопов, из них наиболее важны  $^{75}\text{As}$ ,  $^{74}\text{As}$  и  $^{76}\text{As}$  с периодами полураспада соответственно 76 дней, 17,5 дней и 26,8 ч. Соединения М. были известны еще в Древнем Египте, где использовались для получения красок, лекарств и ядов. Получение свободного, т. н. металлического М. обычно приписывают немец. алхимику Альберту Великому (около 1250). В 1789 франц. химик А. Лавуазье включил М. в список хим. элементов. Содержание М. в земной коре  $1,7 \cdot 10^{-4}\%$ . Свободный (самородный) М. встречается редко. В природе находится преим. в виде *сульфидов*. Известно около 120 минералов, содержащих мышьяк. Наиболее распространены из них мышьяковый колчедан (миспикель, арсенопирит)  $\text{FeAsS}$  (46,0% As), мышьяковистый колчедан (леллингит)  $\text{FeAs}_2$  (72,8% As), реальгар  $\text{As}_4\text{S}_4$  (70,1% As) и аурипигмент  $\text{As}_2\text{S}_3$  (61,0% As). Установлено несколько аллотропных модификаций мышьяка. В обычных условиях устойчив металлический, или серый М. (альфа-мышьяк). Кристаллическая решетка серого М. ромбоэдрическая, слоистая, с периодом  $a = 4,123 \text{ \AA}$ , угол  $\alpha = 54^\circ 10'$ . Плотность (т-ра  $20^\circ \text{C}$ )  $5,72 \text{ г/см}^3$ ; температурный коэфф. линейного расширения  $3,36 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$ ; удельное электрическое сопротивление (т-ра  $0^\circ \text{C}$ )  $35 \cdot 10^{-6} \text{ ом} \cdot \text{см}$ ;  $HV = 147$ ; коэфф. сжимаемости (т-ра  $30^\circ \text{C}$ )  $4,5 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{кг}$ . М. диамагнитен. Т-ра плавления альфа-мышьяка  $816^\circ \text{C}$  при давлении  $36 \text{ ат}$ . Под атм. давлением М. возгоняется при т-ре  $615^\circ \text{C}$  не плавясь. Теплота сублимации  $102 \text{ кал/г}$ . Пары М. бесцветны, до т-ры  $800^\circ \text{C}$  состоят из

молекул  $\text{As}_4$ , от  $800$  до  $1700^\circ \text{C}$  — из смеси  $\text{As}_4$  и  $\text{As}_2$ , выше т-ры  $1700^\circ \text{C}$  — только из  $\text{As}_2$ . При быстрой конденсации паров М. на поверхности, охлаждаемой жидким воздухом, образуется желтый М. — прозрачные мягкие кристаллы кубической системы с плотностью  $1,97 \text{ г/см}^3$ . Известны также другие метастабильные модификации М.: бета-мышьяк — аморфная стеклообразная, гамма-мышьяк — желтокоричневая и дельта-мышьяк — коричневатая аморфная с плотностями соответственно  $4,73$ ;  $4,97$  и  $5,10 \text{ г/см}^3$ . Выше т-ры  $270^\circ \text{C}$  эти модификации переходят в серый М. При нагревании на воздухе М. легко окисляется в  $\text{As}_2\text{O}_3$ . Измельченный М. быстро сгорает ярким голубоватым пламенем, выделяя белый дым  $\text{As}_2\text{O}_3$ . Азотная к-та и «царская водка» окисляют его в мышьяковую к-ту  $\text{H}_3\text{AsO}_4$ , при нагревании к-рой получают  $\text{As}_2\text{O}_5$ . С галогенами М. соединяется непосредственно с образованием *галогенидов*: в обычных условиях  $\text{AsF}_5$  — газ;  $\text{AsF}_3$ ,  $\text{AsCl}_3$  и  $\text{AsBr}_3$  — бесцветные легко летучие жидкости;  $\text{As}_2\text{I}_4$  и  $\text{As}_2\text{I}_3$  — красные кристаллы. При нагревании с серой получены сульфиды  $\text{As}_4\text{S}_4$  (оранжево-красный) и  $\text{As}_2\text{S}_3$  (лимонно-желтый). При пропускании  $\text{H}_2\text{S}$  в охлаждаемый льдом раствор мышьяковой к-ты (или ее солей) получают бледно-желтый сульфид  $\text{As}_2\text{S}_5$ . При сплавлении со мн. металлами М. образует *арсениды*. В большинстве случаев наблюдается небольшая его растворимость в твердых металлах. Непрерывные твердые растворы М. дает только с сурьмой. В сплавах железа, содержащих М., качество металла ухудшается с увеличением содержания углерода. Взаимодействием М. или его соединений с водородом в момент выделения получают весьма ядовитый газ — мышьяковистый водород, или арсин  $\text{AsH}_3$ . Он образуется также при разложении арсенидов разбавленными к-тами. Исходным материалом для получения М. и его соединений служит трехокисль  $\text{As}_2\text{O}_3$ , к-рая образуется при окислительном обжиге руд М. и полиметаллических сульфидных руд, содержащих соединения М. как примесь. М. получают восстановлением трехокиси

$\text{As}_2\text{O}_3$  углеродом и окисью углерода, а также разложением мышьякового колчедана  $\text{FeAsS}$  при нагревании. В процессе последующего охлаждения паров М. конденсируется в виде кристаллов. Его рафинируют возгонкой и *перекристаллизацией* при нагревании в стальных ретортах до  $t = 650^\circ \text{C}$ . Соединения М. отличаются значительной токсичностью. Металлический М. в чистом виде не вызывает отравления, но может оказаться ядовитым вследствие окисления в  $\text{As}_2\text{O}_3$ . При работе с М. и его соединениями необходима эффективно действующая вентиляция, соблюдение мер предосторожности (использование противогазов, респираторов, чистой спецодежды и др.), частый медицинский контроль. Недопустимо привлечение к работе с М. женщин и подростков. Металлический М. применяют только как добавку в некоторые сплавы. Так, в свинец, используемый для производства дроби, добавляют 0,5—1,6% As,

что способствует образованию дробинок сферической формы. Особо чистый М. используют в полупроводниковой технике для получения арсенидов галлия и индия. Более широкое применение находят соединения М. Так,  $\text{As}_2\text{O}_3$  применяют для осветления стекла, в пиротехнике и др.; швейнфуртскую зелень (парижскую зелень)  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \times 3\text{Cu}(\text{AsO}_2)_2$  используют как краситель и инсектицид; арсенат  $\text{Mg}_3(\text{AsO}_4)_2$  — в качестве *люминофора* при изготовлении люминесцентных ламп.

Лит.: Г а б р и е л о в а М. Г., М о р о з о в а М. А. Производство неорганических ядохимикатов. М.—Л., 1964; К а з а р н о в с к и й Д. С. Влияние мышьяка, фосфора и углерода на свойства стали. М., 1966; О х о т а Д. П. Мышьяк. В кн.: Основы металлургии, т. 5. М., 1968; Р у х и л а д з е В. Г. Мышьяк. М., 1969; Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie, System Nr. 17. Arsen. Berlin, 1971. В. Б. Черногоренко.

# Н

**НАБУХАЕМОСТЬ** — свойство глинистых пород увеличивать объем вследствие впитывания воды. Набухание начинается с образования на поверхности породы мономолекулярного слоя воды, развитие которого с увеличением *водопоглощения* приводит к капиллярной конденсации. Макс. поглощение воды *бентонитами* составляет 67—84%, часовярской *глиной* — 53%, *глуховецким каолином* — 43%. Соответственно этому объем бентонитов увеличивается до 100% и более, каолинов и каолинистых глин — до 15—30%. Набухание происходит быстро — в течение 2—4 ч, после чего резко замедляется или полностью прекращается (рис. на с. 24). В основе набухания лежат капиллярные, осмотические и сорбционные процессы. У каолинов, каолинистых, иллитовых и монтермитовых глин набухание

вызывается только капиллярным всасыванием. При набухании монтмориллонитовых пород наряду с капиллярным всасыванием происходит внедрение воды в межпакетное пространство, что обусловливается отсутствием водородных связей между слоями решетки *монтмориллонита*, обращенных друг к другу одинаковыми кислородными сетками. Максимально возможное увеличение межплоскостного расстояния составляет 10—12 Å (от 9,5 до 20—22 Å), что соответствует внедрению между пакетами четырех слоев молекул воды. Сорбционные процессы характерны преим. для монтмориллонитовых пород. Набухание тесным образом связано с *гидрофильностью* глин, их природой, способностью к поглощению катионов. Усиливаясь с уменьшением заряда и размера поглощенного катиона, оно подготавли-

вает дальнейшее размокание глины. Набухание чаще всего определяют прямым измерением увеличения объема образца (методом Васильева).

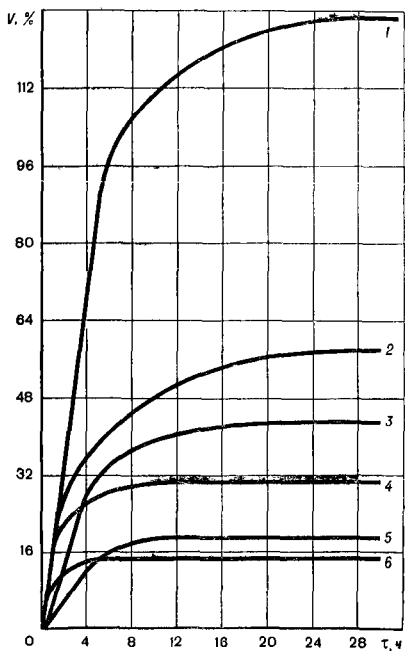
*Лит.:* Васильев А. М. Основы современной методики и техники лабораторных определений физических свойств грунтов. М., 1953; Овчаренко Ф. Д. Гидрофильность глин и глинистых минералов. К., 1961; Куколев Г. В. Химия кремния и физическая химия силикатов. М., 1966.

*[Д. И. Зегжда.]*

**НАГРЕВ МЕТАЛЛА** — повышение т-ры металла перед обработкой давлением (прокаткой, ковкой, штампованием) и при *термической обработке* или спекании. Качество Н. м. определяется равномерностью т-ры по сечению, периметру и длине нагреваемого изделия. Цель нагрева перед обработкой давлением — придание металлу необходимой *пластичности*, а при термической, *химико-термической обработке* или спекании — изменение его мех., физ., или хим. свойств. Н. м. характеризуется т-рой и скоростью нагрева. Под т-рой нагрева понимают конечную т-ру, при к-рой металл выдается из печи. Т-ра нагрева и режим ее изменения во времени зависят от вида металла и вида обработки. Так, *отпуск* стали осуществляют при т-ре около  $550^{\circ}\text{C}$ , ее *закалку*, *отжиг* и *нормализацию* — при т-ре  $800$ — $925^{\circ}\text{C}$ , *штампование* — при т-ре  $1050^{\circ}\text{C}$ , *ковку* — при т-ре  $1200^{\circ}\text{C}$ , *прокатку* — при т-ре  $1250^{\circ}\text{C}$ , *прокатку алюминия* — при т-ре  $450^{\circ}\text{C}$ , *прокатку латуни* — при т-ре  $780^{\circ}\text{C}$ , *прокатку меди* — при т-ре  $870^{\circ}\text{C}$ . Скорость нагрева, т. е. изменение т-ры металла в единицу времени, обычно определяют по изменению т-ры его поверхности. Эта скорость зависит от конструкции и тепловой мощности печи, условий внешней теплопередачи к нагреваемому металлу, физ. св-в этого металла и условий передачи тепла внутри нагреваемого изделия. Режим Н. м. выбирают так, чтобы он происходил миним. время и обеспечивал требуемое качество продукции. Режим этот может быть одно- и многоступенчатым. Многоступенчатый режим относится гл. обр. к термической обработке, когда приходится изменять скорость

нагрева или осуществлять дополнительные выдержки при определенной т-ре. В печах тепло от газов передается нагреваемому металлу конвекцией или лучеиспусканием. При т-ре ниже  $700^{\circ}\text{C}$  оно передается преим. конвекцией, при более высокой т-ре — лучеиспусканием. Скорость передачи тепла конвекцией повышается с увеличением скорости газов, что учитывают при конструировании печей: низкотемпературные печи оборудуют устройствами для усиления циркуляции газов. Скорость нагрева повышается, если увеличивается отношение поверхности изделия к его объему. Поскольку на величину этой скорости влияет не вся поверхность изделия, а только часть ее, открытая для тепловых лучей, скорость нагрева зависит и от взаимного расположения изделий. При Н. м. вследствие неравномерного расширения возникают тепловые напряжения, что может привести к

Зависимость набухания (объема) от продолжительности испытания: 1 — пылевский бентонит; 2 — горбский бентонит; 3 — часовоярская глина; 4 — киевская глина; 5 — петропавловская глина; 6 — глуховецкий каолин.



разрушению изделий. Во избежание этого, до определенной т-ры изделия нагревают медленно. Так, для закаленных или быстро охлажденных стальных либо чугуновых изделий эта т-ра составляет примерно  $500^{\circ}\text{C}$ . Однако при нагреве высокопластичных металлов разрушение не происходит. Так, при *высокочастотной закалке* поверхностные слои стальных изделий быстро нагреваются электр. током до закалочной т-ры, а внутренние их слои остаются *холодными*; создается большой перепад т-р и, следовательно, большие температурные напряжения по сравнению с напряжениями, возникающими при нагреве изделий в печах, однако изделия все же не разрушаются. Н. м. осуществляют в печах, рабочая камера к-рых заполнена очень горячими и активно реагирующими с металлом газами; металл в камере окисляется, а сталь, кроме того, обезуглероживается (см. *Обезуглероживание стали*). Скорость окисления зависит от т-ры, продолжительности процесса и хим. состава печной среды. Осн. способы уменьшения окисления металла при нагреве: *скоростной нагрев*, регулирование степени сгорания топлива, нагрев в электр. и муфельных печах с контролируемой газовой средой (см. *Безокислительный нагрев*). При скоростном нагреве изделия нагревают в печи, где т-ра значительно выше необходимой, выдерживая их во избежание перегрева поверхности в течение точно установленного времени. Это время наряду с т-рой и условиями теплопередачи определяется *плотностью, теплопроводностью и теплоемкостью* металла. Кроме того, Н. м. осуществляют в электр. печах (сопротивления, индукционного или контактного нагрева), а также в пламенных печах, где используется газ или жидкое топливо. В печах сопротивления электр. энергия превращается в тепловую в металлических, керамических или жидких (в виде расплавленной соли) элементах сопротивления (нагревателях). От элементов сопротивления тепло передается нагреваемому изделию излучением и конвекцией. В печах *индукционного нагрева* изделие помещают в электромагнитное поле, вследствие чего в нем ин-

дуцируется электр. ток. В печах контактного нагрева изделие является частью электр. цепи. Преимущества *электронагрева*: быстрота повышения т-ры, меньшее окисление металла, удобство регулирования и контроля процесса, возможность включения в автоматическую линию. Недостатки электронагрева: большие капитальные затраты, повышенные затраты на электр. энергию, необходимость в больших мощностях электр. тока. Иногда Н. м. осуществляют в жидких средах — соляных ваннах, расплавленном стекле. Ванные печи применяют для нагрева изделий под закалку и отпуск, спекания, *цианирования* мелких изделий и инструмента, *патентирования* проволоки и ленты, а также для нагрева изделий из легких сплавов. Преимущества Н. м. в жидких средах: быстрота и равномерность нагрева, возможность точного поддержания т-ры. Кроме того, при таком нагреве поверхность изделий не окисляется. Нагревательную среду выбирают в зависимости от т-ры нагрева и вида термообработки. Для отпуска при т-ре до  $300^{\circ}\text{C}$  используют масла, для высокого отпуска стальных изделий и нагрева *алюминия сплавов* — селитровые ванны. Для нагрева стальных изделий до т-ры  $720\text{--}900^{\circ}\text{C}$  применяют смеси хлористых солей натрия и калия, для нагрева под закалку *быстрорежущих сталей* — хлористый барий. Для жидкой *цементации* и *цианирования* используют ванны из цианистых солей. При светлой закалке применяют расплавы едких щелочей. Патентирование проволоки и ленты проводят в соляных и свинцовых ваннах. Для Н. м. используют камерные, толкательные, конвейерные и карусельные (с движущейся подиной) печи. Если нужно нагреть не все изделие, а только часть его (напр., поверхностный слой шейки вала, рабочую часть инструмента), применяют местный нагрев. Агрегаты местного нагрева могут находиться в производственной линии, вследствие чего отпадает необходимость транспортирования изделий в термический цех. Н. м. можно автоматизи-

ровать, регулируя температурный режим и расход топлива. На больших прокатных станах управление температурным режимом дает возможность влиять на все показатели процесса. Оптимальные результаты достигаются при взаимосвязанном температурном контроле нагрева в печи и на всех стадиях прокатки и охлаждения металла. Количество воздействующих параметров при этом велико, а их взаимодействие очень сложно, что печами управляют с помощью электронных вычислительных машин.

Лит.: Соколов К. Н. Оборудование термических цехов. М.—Свердловск, 1957; Скворцов А. А., Акименко А. Д., Кузнецов М. Я. Нагревательные устройства. М., 1965.

В. Ф. Копытов.

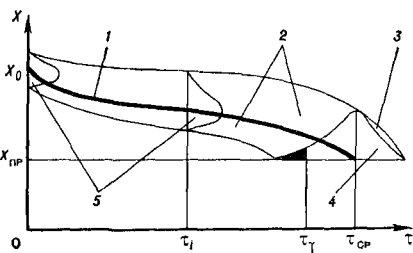
**НАДЕЖНОСТЬ МАТЕРИАЛОВ** — свойство материалов выполнять свои функции, сохраняя установленные характеристики в определенных пределах в течение заданного времени при данных условиях эксплуатации. Зависит от совокупности факторов, определяющих условия производства, хранения, обработки и эксплуатации материала. Будучи одним из осн. комплексных показателей качества материала, приобретает все возрастающее значение для повышения надежности изделий массового производства и особенно объектов новой техники, эксплуатируемых в экстремальных условиях (высокие температуры, напряжения и скорости, агрессивная среда, радиационное облучение и т. п.) при малых запасах прочности. Осн. значение надежности состоит в исключении преждевременных или непредвиденных отказов, т. е. потери материалом свойств ниже предельно допустимых, которыми обуславливается работоспособность изделия. Вследствие этого степень надежности определяется показателями, связанными с отказом, наступающим внезапно или постепенно. Внезапный отказ характеризуется скачкообразным изменением свойств материала, напр. хрупким разрушением. При постепенном отказе наблюдается постепенное и закономерное изменение свойств материала, предшествующее

отказу, напр. усталость, старение, ползучесть, износ, старение материалов. Для различных классов материалов надежность обуславливается различными свойствами — такими, как безотказность (непрерывное сохранение работоспособности заданное время), долговечность (сохранение работоспособности до предельного состояния), сохраняемость (сохранение свойств в период хранения) и ремонтпригодность (приспособленность к восстановлению свойств спец. обработкой материала). Эти св-ва имеют различную относительную значимость применительно к тому или иному материалу. Так, для *конструкционных материалов* и *износостойких материалов* осн. показателями надежности являются безотказность и долговечность, а для *бэттеров* и *катализаторов*, кроме того, сохраняемость и ремонтпригодность. В связи с этим надежность оценивают показателями, которые выбирают и определяют с учетом особенностей материала, режимов и условий его эксплуатации, а также последствий отказа. На время возникновения отказа влияет большое число закономерных и случайных (производственных, конструктивных, технологических, эксплуатационных) факторов, изменение которых, в пределах допусков, вызывает рассеивание свойств материала. Допуски на производственные и технологические факторы определяют неидентичность исходных свойств материала в различных партиях и между образцами вследствие изменения хим. свойств, структурной неоднородности, наличия дефектов, *остаточных напряжений*, неравномерности распределения напряжений в микрообъемах. Влияние конструктивных факторов связано с размерами и формой изделий, *концентрацией напряжений*. Неопределенность температурно-временных факторов и среды также существенно влияет на кинетику повреждения материала и показатели надежности. Осн. методами оценки надежности служат экспериментальные исследования, методы теории вероятности и математической статистики, методы статистического моделирования. Чаще всего используют статистическую,



вероятности теории надежности. Применение этой теории обусловлено большей доступностью исследования суммарного влияния многих факторов на надежность, а также успехами математической теории надежности в создании методов расчета сложных систем. Большинство неорганических материалов необратимо изменяют свои свойства в процессе эксплуатации (испытаний) и с позиций теории надежности относятся к невосстанавливаемым объектам. Для материалов, которые могут находиться в двух возможных состояниях — работоспособном и отказовом, применяют такие показатели надежности: среднее время работы до возникновения отказа  $\tau_{cp}$ ; интенсивность отказов  $\lambda(\tau)$  (вероятность отказа материала после рассматриваемого момента времени при условии, что до этого момента отказ не возник); вероятность безотказной работы за время  $\tau$  [ $P(\tau)$ ]; гамма-процентный ресурс (наработка, в течение которой материал не достигает предельного состояния с заданной вероятностью  $\gamma$  процентов). Закон распределения наработки до отказа определяет количественные показатели надежности и записывается либо в дифференциальной форме плотности вероятности  $f(\tau)$ , либо в интегральной форме  $F(\tau)$ .

Изменение свойств материала и характеристик его надежности за время эксплуатации (испытания):  $X_0$  — центр группирования параметра, характеризующего работоспособность исходного материала;  $X_{пр}$  — значение параметра при отказе; 1 — изменение свойства в среднем за время  $\tau$ ; 2 — поле рассеивания параметра; 3 — плотность распределения вероятностей отказов  $f(\tau_i)$ ; 4 — вероятность безотказной работы материала  $P(\tau_\gamma)$  за время  $\tau_\gamma$  при назначенном гаммапроцентном ресурсе; 5 — плотность распределения вероятностей параметра  $f(X_i)$ .



Соотношения между показателями надежности и законом распределения:

$$P(\tau) = 1 - F(\tau) = \exp \left( - \int_0^{\tau} \lambda(\tau) \times \right. \\ \left. \times d\tau \right); P(\tau_\gamma) = 1 - F(\tau_\gamma) = \frac{\gamma}{100};$$

$$\lambda(\tau) = \frac{f(\tau)}{P(\tau)}; \quad \tau_{cp} = \int_0^{\infty} \tau f(\tau) d\tau = \\ = \int_0^{\infty} P(\tau) d\tau. \text{ Количественные пока-}$$

затели надежности определяются для заданных характеристик (напр., предела длительной прочности, предела выносливости) испытанием, расчетом и статистической обработкой данных эксплуатации изделий из этого материала, а также анализом его повреждения. Устойчивость закономерностей изменения св-в материала во времени отражает процесс повреждения в среднем, а вероятностные закономерности определяют закон распределения значений св-в и соответственно закон распределения отказов (рис.), который положен в основу расчетов надежности. В качестве типовых моделей отказов используют: при внезапных отказах — показательное (экспоненциальное) распределение, при постепенных отказах — нормальное, асимметричное (логарифмически нормальное, гамма-распределение, распределение Вейбулла) и др. Так, значение характеристик кратковременной прочности удовлетворительно описывается нормальным распределением (табл. с. 28), а значение характеристик долговечности (усталости, длительной прочности, износа) — асимметричным. Выбор закона распределения — весьма существен в оценке надежности, поскольку вероятность отказа определяют «хвосты распределений» с очень малой плотностью вероятности. Для оценки надежности материалов со значительным сроком службы большое значение приобретают ускоренные испытания, в ходе которых реализуются факторы и режимы, форсирующие повреждение материала

и возникновение отказа. Надежность растет с увеличением однородности материала, стабильности структуры и свойств, *технологичности*, с уменьшением чувствительности к концентрации напряжений, к перегрузкам и различным внешним воздействиям среды. Н. м. повышают, применяя прогрессивную технологию обработ-

НАЖДАК (тюрк.) — метаморфическая горная порода, состоящая из *корунда* в ассоциации с магнетитом, *гематитом*, *шпинелью*, *хлоритом*, *турмалином*, *пиритом* и др. От корундовых руд отличается более низким содержанием корунда и сложной обогатимостью. По минер. составу выделяют группы разновидностей Н.: хлоритово-корундовые, залегающие среди кристаллических известняков, содержа-

Статистические параметры нормального распределения механических свойств, характеризующие надежность алюминиевых материалов

Марка материала	Толщина листа, мм	К-во образцов для определения параметров нормального распределения механических свойств		Параметры нормального распределения механических свойств					
				$\sigma_B$ , кгс/мм <sup>2</sup>		$\sigma_{0,2}$ , кгс/мм <sup>2</sup>		$\delta$ , %	
		$\sigma_B$ и $\delta$	$\sigma_{0,5}$	<i>m</i>	<i>D</i>	<i>m</i>	<i>D</i>	<i>m</i>	<i>D</i>
Д16АТ	0,5—2,5	120 928	12 615	44,00	1,053	29,77	1,148	19,13	1,825
Д1АМ	0,5—2,5	13 905	—	16,27	1,004	—	—	19,66	19,54
Д1АТ	0,3—2,5	30 558	2 630	39,88	1,277	25,33	1,916	19,93	1,945
А1М	0,5—4,0	9 505	—	8,53	0,529	—	—	41,45	4,474
АМцАМ	0,5—3,0	10 405	—	12,08	0,712	—	—	34,13	2,667
АМг5ВМ	0,5—4,5	29 396	29 396	30,15	1,021	18,09	1,789	19,48	1,952
В95АТ	0,3—2,5	11 883	1 551	55,71	1,523	49,02	2,534	9,81	1,569
АВАМ	0,3—5,0	1 737	—	11,48	0,766	—	—	30,56	2,911
САП-1	0,8—1,5	437	—	31,92	2,45	—	—	4,93	1,455

Примечание: *m* — среднее значение по выборке; *D* — среднеквадратическое отклонение.

ки материалов, эффективные методы их контроля. Большие возможности повышения надежности заложены также в новых технологических принципах производства материалов.

Лит.: Шор Я. Б. Статистические методы анализа и контроля качества и надежности. М., 1962; Гнеденко Б. В., Беляев Ю. К., Соловьев А. Д. Математические методы в теории надежности. М., 1965; Герцбах И. Б., Кордонский Х. Б. Модели отказов. М., 1966; Кузнецов А. А. [и др.]. Вероятностные характеристики прочности авиационных материалов и размеров сортамента (Справочник). М., 1970; Меламедов И. М. Физические основы надежности. Л., 1970; Федорченко И. М. Нові напрями в технології створення і використання матеріалів. «Вісник АН УРСР», 1976, № 3; Справочник по надежности, т. 1—3. Пер. с англ. М., 1969—70. С. С. Городецкий.

щие до 40—70% корунда с размером зерен 0,1—1,0 мм (магнетитово-корундовые, магнетит-гематитовые, шпинель-магнетитовые, полевошпатово-магнетитовые), приуроченные к измененным габброидам; диаспоркорундовые (корундовые бокситы). Текстура Н. массивная, слоистая, сланцеватая, структура обычно тонко- и мелкозернистая. Зерна корунда сростаются с др. минералами, трещиноватые в различной степени (что сказывается на абразивных св-вах и обогатимости), реже веретенообразные, идиоморфные. Н. — поро- рода черного, серого или зелено-серого цвета. Залежки Н. образуются при глубоком изменении магматических (габброидов, перидотитов)

и высокоглиноземистых осадочных (напр., бокситов) пород в результате контактовых или регионально-метаморфических процессов. Н. образует пластовые, линзовидные, гнездообразные, реже — жилородные тела в кристаллических известняках, тальковых и хлоритовых сланцах, измененных габброидах, перидотитах. Н. используют (благодаря содержащемуся в нем корунду) в качестве абразивного материала, его порошок служит противоскользким наполнителем.

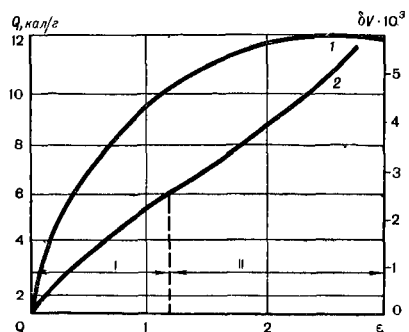
Лит.: Требования промышленности к качеству минерального сырья (Справочник для геологов), в. 37. Койфман М. И. Корунд и наждак. М.—Л., 1947; Дыков В. Ф. и др. Курс месторождений неметаллических полезных ископаемых. М., 1969; Бейтс Р. Л. Геология неметаллических полезных ископаемых. Пер. с англ. М., 1965. Ю. Е. Добрянский.

**НАКЛЕП** — упрочнение металлов и сплавов пластическим деформированием. Сопровождается изменением физико-химических св-в металлов (сплавов) в результате изменения структурного состояния, а иногда и фазового состава сплава. Одним из осн. показателей степени Н. является величина скрытой энергии, характеризующая увеличение внутренней энергии металла (сплава) (рис.). Скрытая энергия Н.— обобщенная характеристика, зависящая от структурных изменений, происходящих как в исходном материале, так и в других фазах. В чистых металлах и твердых растворах увеличение скрытой энергии  $Q$  происходит гл. обр. вследствие повышения плот-

ности дефектов кристаллического строения, проявляющегося также в изменении удельного объема  $\delta V$ . Величина скрытой энергии и изменение удельного объема определяют соотношением  $\frac{\delta V}{Q} \approx \text{const}$ . При

значительных суммарных деформациях это соотношение может не выполняться из-за аномально большого увеличения удельного объема в результате возникновения *субмикротрещин, пор, рванин* и т. д. Такое состояние металла (сплава) наз. *перенаклепом*. Перенаклеп—основная причина охрупчивания деформированного материала, снижения его *конструкционной прочности*. При Н. гетерогенных сплавов существенное влияние оказывает вторая фаза. Она способствует накоплению скрытой энергии Н. не только из-за возникновения дефектов кристаллического строения в этой фазе, но гл. обр. вследствие повышения склонности исходного материала к накоплению таких дефектов. При нагреве металла, подвергнутого Н., происходит его разупрочнение (см. *Отдых кристаллов, Полигонизация, Рекристаллизация*). Различают собственно Н. и фазовый Н. При собственно Н. деформирование обуславливается внешней нагрузкой (напр., при прокатке, волочении). Такой Н. происходит как без изменения, так и с изменением фазового состава металла. Если фазовый состав остался прежним, изменяются только структурно-чувствительные характеристики материала, напр. удельная плотность, мех. и магнитные св-ва, электрическое сопротивление. Такой Н. используют для объемного упрочнения термически не упрочняемых металлов (сплавов), а также для поверхностного упрочнения. Изменение фазового состава сталей и др. сплавов наблюдается вследствие холодного пластического деформирования исходных неравновесных структур, напр. в *нержавеющих сталях* с неустойчивым *аустенитом*. Их деформирование приводит к образованию *мартенсита*, что часто ухудшает

Зависимость скрытой энергии наклепа (1) и удельного объема (2) углеродистой стали марки Ст. 70 от пластического деформирования: I — область наклепа; II — область перенаклепа.



некоторые св-ва (напр., магнитные) сталей данного класса. Распад *цементита* в *углеродистых сталях* в результате Н. — одна из осн. причин, препятствующих возникновению высокопрочного состояния, напр. в проволоке при упрочнении волочением. Иногда Н., вызывающий изменение фазового состава, может быть полезным, что используют для создания определенного комплекса физ. св-в. Так, в закаленных сплавах типа *викаллой* вследствие такого Н., происходящего при значительном пластическом деформировании, появляется *альфа-фаза*, обуславливающая магнитные св-ва. При фазовом Н. источником деформации служат фазовые превращения, в результате к-рых образуются новые фазы с отличными от исходной удельными объемами (см. *Перекристаллизация*). Величина скрытой энергии такого Н. зависит от разности удельных объемов исходной и возникающей фаз и глубины фазового превращения. Влияние фазового Н. на структуру и св-ва сталей и др. сплавов зависит от т-ры и скорости фазового превращения. Чем выше т-ра и чем меньше скорость превращения, тем незначительнее влияние фазового Н., зависящее от условия (т-ры, времени) и механизма *релаксации* (деформационной, структурной), а также внутренних напряжений, возникающих при фазовом переходе. Деформационная релаксация обуславливается геометрическими размерами, неравномерностью превращения в различных объемах и, как правило, является причиной изменения формы обрабатываемых изделий, а в массивных изделиях часто служит причиной растрескивания. Структурная релаксация заключается в изменении величины и геометрии напряженного состояния в результате протекания фазовых и структурных превращений (напр., старения или распада фазонаклепанного мартенсита), сопровождающихся изменением удельного объема. Если фазовый Н. наблюдается при достаточно высокой т-ре (выше т-ры разупрочнения), релаксация возникающих напряжений происходит самопроизволь-

но. После охлаждения до комнатной т-ры изменения в напряженном состоянии металла не наблюдаются, хотя происходит заметное измельчение зерна (напр., в чистом железе после гамма — альфа-перекристаллизации). Если т-ра фазового превращения низкая (ниже т-ры разупрочнения), полная или частичная релаксация напряжений при фазовом Н. приводит к измельчению структурных элементов, что вызывает изменение св-в материала. См. также *Деформационное упрочнение*.

Лит.: Гряднев В. Н., Гаврилюк В. Г., Мешков Ю. Я. Прочность и пластичность холоднодеформированной стали. К., 1974; Успехи физики металлов, т. 5. Пер. с англ. М., 1963.

В. Н. Гряднев, С. П. Ошкеров.

**НАМАГНИЧЕННОСТЬ** — основная характеристика магнитного состояния материала, определяемая результирующим магнитным моментом (т. е. векторной суммой всех магнитных моментов атомных носителей магнетизма в материале), отнесенным к единице объема, или единице массы (удельная намагниченность) или грамм-атому (атомная намагниченность). Если тело намагничено

однородно, вектор Н.  $\vec{I}$  определяется

равенством  $\vec{I} = \vec{M}/V$ , где  $\vec{M}$  — вектор полного магн. момента тела;  $V$  — объем тела. Следовательно, однородная Н. в пределах объема постоянна по величине и направлению. Если же тело намагничено не-

однородно, вектор Н.  $\vec{I}$  в каждой

точке  $\vec{r}$  тела определяется по форму-

ле  $\vec{I}(\vec{r}) = d\vec{M}(\vec{v})/dV$ , где  $d\vec{M}(\vec{v})$  —

вектор полного магн. момента элемента объема  $dV$ . Н. зависит от напряженности внешнего магн. поля

$\vec{H}_e$ , т-ры, давления и др. термодинамических параметров, от внутренних магн. св-в материала, а также от формы и расположения тела относительно  $\vec{H}_e$ . Зависимость Н. от  $\vec{H}_e$  определяет т. н. кривую намагни-

чивания тела, к-рая может не совпадать с кривой намагничивания материала, поскольку в общем случае внешнее поле  $\vec{H}_e$  не равно полю  $\vec{H}_i$

внутри тела:  $\vec{H}_i = \vec{H}_e + \vec{H}_{\text{разм}}$ ,

где  $\vec{H}_{\text{разм}}$  — размагничивающее поле, источником к-рого являются неоднородности намагниченности. Чаще всего это поле антипараллельно или образует тупой угол с вектором  $\vec{H}$ . (или с напряженностью внешнего магн. поля), вследствие чего оно уменьшает внутреннее поле по сравнению с внешним. В изотропных телах (см. *Изотропия*) с однородной  $\vec{H}$ . размагничивающее поле определяют по формуле  $\vec{H}_{\text{разм}} = -N\vec{I}$ , где  $N$  — размагничивающий фактор. Во всех изотропных телах векторы  $\vec{H}$ . и внутреннего поля параллельны (или антипараллельны в *диамагнитных материалах*), в анизотропных телах (см. *Магнитная анизотропия*) эти направления могут и не совпадать. Если магн. поле не очень велико, кривые  $\vec{H}$ . диа- и *парамагнитных материалов* имеют вид прямых, выходящих из начала координат под очень малым углом к оси напряженности магн. поля ( $\vec{I}/H \ll 1$ ). Если магн. поле очень велико или т-ра очень низка, в парамагнетиках может наблюдаться явление магн. насыщения. В *ферромагнитных материалах* и *ферримагнитных материалах* кривые  $\vec{H}$ . всегда нелинейны и, кроме того, неоднозначны (явление магн. гистерезиса). Эта неоднозначность обуславливает явление остаточной  $\vec{H}$ . (т. е. намагниченности ферромагнетика при напряженности внешнего магн. поля, равной нулю).  $\vec{H}$ . применяют для изучения как магнитных, так и др. физ. и физико-хим. св-в материала, а также структурных и фазовых превращений. Методы магнетохимии открыли возможность для измерения  $\vec{H}$ . различных материалов с целью получения информации об их хим. строении, о природе хим. связей, о валентных состояниях различных элементов в соединениях, о механизме гетерогенного катализа, о фазовых диаграммах и т. п.

Лит.: Дорфман Я. Г. Магнитные свойства и строение вещества. М., 1955; Дорфман Я. Г. Диамагнетизм и химическая связь. М., 1961; Вонсовский С. В. Магнетизм. М., 1971; Селвуд П. Магнетохимия. Пер. с англ. М., 1958. С. В. Вонсовский.

**НАПЛАВочНЫЕ МАТЕРИАЛЫ** — металлические или неметаллические

материалы, используемые для наплавки металла на изделие с целью восстановления его размеров (восстановительная наплавка) или повышения долговечности (износостойкая и антикоррозионная наплавка). Первые  $\vec{H}$ . м. (электроды для дуговой наплавки — прутки из чугуна и бронзы) появились в России в 90-х гг. 19 в. Наиболее распространенный вид  $\vec{H}$ . м. — покрытые металлические электроды, используемые для ручной дуговой наплавки. Восстановительную и антикоррозионную наплавку проводят сварочными электродами (см. *Сварочные материалы*). Износостойкую наплавку осуществляют наплавочными электродами (табл. 1 на с. 32). Электроды I группы применяют для наплавки деталей, эксплуатируемых при обычной т-ре. К термообработке наплавленных изделий обычно не прибегают. Металл, наплавленный электродами II группы, имеет структуру *бейнита* или *мартенсита* с остаточным *аустенитом*; при высоком содержании углерода образуются также *карбиды*. Для таких материалов характерна высокая красностойкость, способность сохранять твердость при рабочей т-ре поверхности штампа. Электроды III группы позволяют наплавить металл, сочетающий высокую *прочность* с хорошей обрабатываемостью в отожженном состоянии. После закалки и *отпуска* твердость наплавленного металла высокая (напр., 54 — 62 HRC для электродов марки ЭНХ12М), закаленные кромки не выкрашиваются, что особенно важно для штампов. Электроды IV группы предназначены для наплавки деталей из высокомарганцевистой стали марки Г13Л, эксплуатируемых в условиях больших ударных нагрузок. Электроды V группы применяют для упрочнения металлорежущего инструмента, а также штампов горячего штампования, эксплуатируемых в особо тяжелых условиях. Для наплавки деталей, эксплуатируемых при разных сочетаниях ударного и абразивного воздействия, служат электроды VI, VII и VIII групп — соответственно при макс., средней

и миним. ударной нагрузке. Используются разнообразные варианты *легирования*. В структуре наплавленного металла преобладают мартенсит и избыточные карбиды хрома, твердость от 48 до 62 HRC. Электроды IX группы служат для наплавки металла, стойкого против задира при трении без смазки, а также против эрозии, коррозии и изнашивания при обычных и высоких т-рах. Технология произ-ва покрытых электродов для наплавки близка к технологии производства сварочных электродов, если используется холоднотянутая сварочная проволока. Однако для изготовления электродов марок ЦС-1, ЦН-2 и др. в качестве стержней используют литые

прутки. В этом случае покрытие наносят, погружая прутки в обмазочную массу с последующей сушкой на воздухе. С т а л ь н у ю н а п л а в о ч н у ю п р о в о л о к у (табл. 2) используют в качестве плавящегося электрода при восстановительной и износостойкой наплавке под флюсом, в среде углекислого газа и в смесях защитных газов. Ее диаметр от 0,3 до 6,0 мм (холоднотянутой) и 6,5 и 8,0 мм (горячекатаной). Масса мотков проволоки диаметром менее 1 мм должна быть не меньше 1,5 кг, а диаметром 1 ÷ 8 мм — не меньше 6 ÷ 30 кг.

Хим. состав наплавленного металла несколько отличается от хим. состава проволоки вследствие взаимодействия расплавленного металла с флюсом в процессе наплавки: происходит частичное окисление угле-

Т а б л и ц а 1. Наплавочные электроды и основные области их применения

Группа	Тип электрода	Марка электрода	Основная область применения
I	Э-10Г2 Э-11Г3 Э-12Г4 Э-15Г5	ОЗН-250У ОЗН-300У ОЗН-350У ОЗН-400У	Наплавка деталей, эксплуатируемых в условиях интенсивного изнашивания, сопровождающегося ударами
II	Э-30В8Х3 Э-35Х12В3СФ	ЦШ-1, ИН-1 Ц-16	Наплавка штампов горячего штампования
III	Э-37Х9С2 Э-70Х3СМТ Э-100Х12М	ОЗШ-3 ЭН-60 М ЭН-Х12М	Наплавка штампов холодного штампования
IV	Э-65Х11Н3 Э-65Х25Г13Н3	ОМГ-Н ЦНИИН-4	Наплавка изношенных деталей из стали марки Г13Л
V	Э-90В10Х5Ф2 Э-105В6Х5М3Ф3 Э-08Б15В7М5Х3СФ	ЦИ-2У И-1 ОЗИ-4	Наплавка металлорежущего инструмента, вытяжных и прошивных штампов горячего штампования
VI	Э-95Х7Г5С Э-30Х5В2Г2СМ	12АН/ЛИВТ ТК3-Н	Наплавка деталей, испытывающих удары и абразивное изнашивание
VII	Э-300Х28Н4С4 Э-110Х14В13Ф2	ПС-1 ВСН-6	Наплавка деталей, эксплуатируемых в условиях интенсивного абразивного изнашивания с ударными нагрузками
VIII	Э-320Х23С2ГТР Э-320Х25С2ГР	T-620 T-590	Наплавка деталей, эксплуатируемых в условиях преимущественно абразивного изнашивания
IX	Э-08Х17Н8С6Г Э-13Х16Н8М5С5Г4Б Э-190Р62Х29В5С2	ЦН-6М, ЦН-6Л ЦН-12М, ЦН-12Л ЦН-2	Наплавка уплотнительных поверхностей трубопроводной арматуры для энергетики и нефтеаппаратуры

рода, хрома и ванадия в зависимости от состава флюса — окисление или восстановление кремния и марганца. Холодную катаную электродную ленту, чаще всего размером  $100 \times 0,5$  или  $60 \times 0,8$  мм, из нержавеющей стали различных марок, используют для антикоррозийной наплавки в хим. и нефтяном машиностроении, а также в атомном энергомашиностроении. Сталь для наплавочной проволоки и электродной ленты обычно плавят в электр. печах. Перед тем проволоку включает производ-во квадратной заготовки, прокатку катанки и волочение. Легированную и высоколегированную проволоку отжигают и травят после нескольких проходов волочения, что усложняет и удорожает ее производ-во. Особенно затруднительно и невыгодно производ-во небольших партий проволоки и ленты с повышенным содержанием углерода и легирующих примесей. Для наплавки таких материалов целесообразно использование порошковой проволоки. Порошковая проволока (табл. 3 с. 34) — проволока в виде оболочки из мягкого металла, заполнен-

ной порошкообразной смесью легирующих, газо- и шлакообразующих материалов. Для наплавки применяют проволоку как в сочетании с флюсом, так и самозащитную (используемую без флюса или защитного газа). Диаметр порошковой проволоки для автоматической наплавки под флюсом  $3,2 \div 8,0$  мм. Оболочку из мягкой стальной ленты заполняют смесью ферросплавов и железного порошка, масса к-рой составляет от 15 до 45% массы проволоки. Наплавку осуществляют только в нижнем положении. Диаметр самозащитной проволоки  $2,2 \div 3,6$  мм. Ее используют для полуавтоматической и автоматической наплавки. Проволока миним. диаметров пригодна для наплавки горизонтальных, наклонных и вертикальных поверхностей. Полуавтоматическая наплавка порошковой проволокой повышает производительность труда в два—четыре раза по сравнению с наплавкой покрытыми электродами. Порошковая лента — лента, изго-

Таблица 2. Стальная наплавочная проволока и ее примерное назначение

Марка проволоки	Твердость наплавленного металла	Примерное назначение (наплавляемые изделия)
<b>Углеродистая сталь</b>		
Нп-65	220—300 НВ	Опорные ролики, скаты
Нп-80	260—340 НВ	Коленчатые валы, крестовины карданов
<b>Легированная сталь</b>		
Нп-30ХГСА	220—300 НВ	Обжимные прокатные валки, краповые колеса
Нп-40Х2Г2М	54—56 НRC (после закалки)	Коленчатые валы, оси опорных катков
Нп-50Х6ФМС	42—48 НRC	Валки трубо- и сортопрокатных станков, штампы горячего штампования
<b>Высоколегированная сталь</b>		
Нп-20Х14	32—38 НRC	Уплотнительные поверхности задвижек для пара и воды
Нп-40Х13	45—52 НRC	Опорные ролики тракторов, детали транспортеров
Нп-45Х4ВЗФ	38—45 НRC	Валки листо- и сортопрокатных станков, штампы
Нп-60Х3В10Ф	42—50 НRC	Валки трубо- и сортопрокатных станков, штампы горячего штампования

товляемая на ролико-профилировочных станах из мягкой металлической ленты, к-рую заполняют порошкообразной шихтой или порошком карбидов. Ширина порошковой ленты 10—30, толщина 3—4 мм. Порошковые ленты марок ПЛ-АН101 (для наплавки высокохромистого чугуна типа 300Х25Н3С) и ПЛ-АН102 (для наплавки сплава типа 250Х20С3Ф) используют в сочетании с флюсом АН-15М и как самозащитные. При использовании порошковой ленты можно применять высокий ток (напр., лентой марки ПЛ-АН101 размером 4 × 20 мм наплавку ведут при токе около 1000 а), что позволяет достичь производительности 30 кг/час. Используют ленту для наплавки деталей засыпного аппарата доменной печи и др. Спеченная лента — лента, изготавливаемая прокаткой смеси пластичного порошка (железного, никелевого, медного) и порошков *леггирующих материалов* с по-

нты в защитной среде. Ленту толщиной 0,8—1,2 и шириной 25—100 мм вынуждают в рулонах массой около 50 кг. Пористость и гетерогенность (см. *Гетерогенная структура*) спеченного материала увеличивают его *электрическое сопротивление*, интенсифицируют теплообмен с расплавленным шлаком, что повышает производительность наплавки. Спеченная лента марки ЛМ-70ХЗМН при наплавке под флюсом АН-60 дает наплавленный металл с твердостью 58—62 HRC и большой *износостойкостью*. Высокой *термостойкостью* обладает металл, наплавленный спеченной электродной лентой марки ЛМ-5Х4ВЗФС. Он служит для наплавки валков горячей прокатки. Спеченную электродную ленту используют в автомобильной пром-сти (для наплавки подвесных опор грузовых автомобилей), в металлургии, хим. машиностроении и др. **Ф л ю с ы** — неметаллические материалы, которые, расплавляясь при наплавке, защищают расплавленную ванну от воздуха, обес-

Таблица 3. Порошковая проволока и ее примерное назначение

Марка проволоки	Тип наплавленного металла	Дополнительная защита	Твердость наплавленного металла (HRC)	Примерное назначение (наплавливаемые изделия)
ПП-АН105	100Г13Н4	—	20—25	Железнодорожные крестовины, литые из стали марки Г13Л
ПП-АН106	10Х14Т	—	42—43	Уплотнительные поверхности арматуры для т-ры ≤ 450° С
ПП-АН125	200Х15СТР	—	50—53	Зубья и козырьки ковшей экскаваторов, лопатки дымососов
ПП-АН170	70Х20Р3Т	—	60—65	Рабочие колеса и улитки грунтовых насосов
ПП-3Х2В3	35Х2В8Ф	Флюс АН-20	44—50	Валки горячей прокатки, пожи блюмингов
ПП-25Х5ФМС	25Х5ФМС	То же	40—46	Обжимные валки горячей прокатки

Таблица 4. Химический состав и твердость металла, наплавленного низкоуглеродистой проволокой под керамическими флюсами

Марка флюса	Содержание элементов, %				Твердость наплавленного металла (HRC)
	C	Mn	Si	Cr	
АНК-18	0,2—0,4	1,0—1,8	~ 0,5	2,5—5,0	35—45
АНК-19	0,4—0,5	1,0—1,5	~ 0,5	4,0—6,0	48—53



печивание стали и легирование дуги и получение наплавленного металла заданного состава. Для наплавки используют плавные и керамические флюсы, а также смеси. Наиболее распространены плавные флюсы. В частности флюсы марок АН-20, АН-348А, АН-60 и 48-ОФ10. Флюс марки АН-20 бывает стекловидный (зерна размером 0,2—1,60 мм, маркировка АН-20С, объемная масса 1,2—1,7 кг/дм<sup>3</sup>) и пемзовидный (зерна размером 0,35—4,0 мм, маркировка АН-20П, объемная масса 0,7—1,0 кг/дм<sup>3</sup>). Пемзовидный флюс предпочтителен при наплавке проволокой с попереч. колебаниями или лентой, ибо лучше формирует наплавленный валик, чем стекловидный. Керамические флюсы изготавливают смешиванием порошков минералов и ферросплавов с жидким стеклом с последующим гранулированием, сушкой и прокаливанием при сравнительно низких т-рах. Каждое зерно флюса содержит все необходимые компоненты, к-рые при расплавлении в дуге обеспечивают

легирование металла. Используя керамические флюсы, можно получить легированный наплавленный слой с помощью низкоуглеродистой электродной проволоки (табл. 4). Керамические флюсы применяют для наплавки опорных катков, роликов и натяжных колес тракторов и экскаваторов, флюс марки АНК-19 — для наплавки ножей бульдозеров и грейдеров. Наплавленный металл обладает высокой износостойкостью и удовлетворительной однородностью. Плавными и керамическими флюсами значительно уступают флюсы-смеси, приготовляемые перемешиванием плавного флюса с порошком ферросплавов или графита и используемые при ремонте как заменители более совершенных материалов (см. также Флюсы). Литые присадочные прутки (табл. 5) используют для наплавки износостойких и жаростойких сплавов газопламенным и аргоно-дуго-

Таблица 5. Химический состав литых присадочных прутков и твердость наплавленного металла

Марка сплава	Основ-ва	Среднее содержание элементов, %							Твердость наплавленного металла (HRC), не менее
		C	Si	Mn	Cr	Ni	W	Fe	
Сормайт ВЗК	Fe	2,9	3,2	1,0	28	4	—	Основа	56
	Co	1,1	2,3	—	30	1	4,5	2	40

Таблица 6. Химический состав гранулированных порошков и их примерное назначение

Марка порошка	Средний химический состав, %							Твердость наплавленного металла (HRC), не менее	Примерное назначение (наплаваемые изделия)
	C	Si	Mn	Cr	Ni	B	Fe		
ПГ-С1	2,9	3,5	1,2	29	4,0	—	Основа	51	Детали металлургического оборудования, сельскохозяйственных машин
ПГ-УС25	4,9	2,1	1,2	38	1,4	—	Основа	55	Лемехи плугов и детали, испытывающие абразивное изнашивание без ударов
ПГ-СР2	0,35	2,5	—	13,5	Основа	1,8	≤5,0	35	Уплотнительные поверхности аппаратуры тепловых и атомных электростанций для т-р до 600° С
ПГ-СР3	0,55	3,0	—	15,0	Основа	2,4	≤5,0	45	

вым способом. Диаметр прутков 4—8, длина 300—500 мм.

Прутки отливают в кокиль или в землю. Разработан также способ их произ-ва всасыванием в стеклянные трубки. Гранулированные порошки, изготавливаемые распылением струи жидкого металла водой высокого давления или потоком азота. При индукционной наплавке порошок насыпают на поверхность наплавляемого изделия (обычно в смеси с боратым флюсом), после чего расплавляют токами высокой частоты. Предпочтительна хлопьевидная или осколчатая форма зерен. При плазменной и газопорошковой наплавке присадочный порошок вдувают в дугу или в пламя, для лучшей сыпучести зерна должны быть сферическими. По гранулометрическому составу различают порошки крупные (величина частиц 1,25—0,8 мм), средние (0,8—0,4 мм), мелкие (0,4—0,16 мм) и очень мелкие (менее 0,16 мм). Крупные порошки служат для наплавки токами высокой частоты, очень мелкие — для металлизации и газопорошковой наплавки, средние и мелкие — для плазменно-порошковой наплавки.

Литые карбиды вольфрама — материал в виде зерен различных размеров или стальных трубок, заполненных зёрнами (см. Релит). Микротвердость зерен ~ 2400 кгс/мм<sup>2</sup>. Трубки, заполненные релитом, расплавляют газовой горелкой. Зерна релита наносят на поверхность стального изделия, оплавляя ее с помощью токов высокой частоты. Отличающиеся высокой плотностью (16,4—16,7 г/см<sup>3</sup>), карбидные зерна тонут в расплавленной стали и армируют поверхность. Применяют также печную напайку зерен релита, когда припой служит марганцевый мельхиор. Литые карбиды вольфрама применяют в основном для упрочнения шарошек буровых долот и замков буровых труб, релит наплавляют на клапаны домашних печей, иногда на детали силовых аппаратов и др. Смеси порошков — материалы, изготавливаемые механическим смешиванием

размолотых ферросплавов, углеродистых материалов, а также карбидов и боридов. Предназначены для дуговой наплавки износостойкого слоя неплавающимся (обычно графитовым) электродом на детали, эксплуатируемые в условиях интенсивного абразивного изнашивания. Наплавляемый металл неоднороден, тем не менее служит износостойким слоем полей бульдозеров и грейдеров, ковлей экскаваторов (смесь С-2М), лопастей глиноземных, деталей земснарядов (смесь БХ), пресс-форм для брикетирования угля, лопаток дробетов (смесь КБХ) и т. п. Спеченные Н. м. изготавливают в виде электродных лент, присадочных колец и прутков. Присадочные кольца (нанесение жаростойких хромоникелевых сплавов на уплотнительные поверхности клапанов автомобильных двигателей) используют для плазменной наплавки. Чаще всего с этой целью используют сплав типа 200Х30Н60В8. Смесь тонких порошков, содержащую технологические добавки, прессуют, а затем спекают в вакууме. К керамико-металлическим материалам относятся также спеченные электроды — прутки, изготавливаемые спеканием порошков из тугоплавких соединений с пластической связкой. Применяют карбидохромовые керметы КХН-15, КХН-20 и КХН-30 на основе карбида хрома, связанного никелем. Наплавляемые этими керметами слои обладают высокой твердостью, не окисляются, стойки к истиранию, коррозии и др. разрушающим воздействиям. Н. м. регламентируются ГОСТами 10051—75, 10543—75, 5 . 1929—73, 11545—76 и 21448—75. Лит.: Фрумин И. И. Автоматическая электродуговая наплавка. Х., 1961; Электроды для дуговой сварки и наплавки. Каталог. К., 1967; Шеенко П. Н., Орешкин В. Д., Репкин Ю. Д. Современные наплавочные материалы на основе тугоплавких соединений. К., 1970; Справочник по сварке, т. 4. М., 1971; Юзвенко Ю. А., Кирилюк Г. А. Наплавка порошковой проволокой. М., 1973; Технология электрической сварки металлов и сплавов плавлением. М., 1974; Knotek O., Lugscheider E., Eschnauer H. Hartlegierungen zum Verschleiss-Schutz. Düsseldorf, 1975.

В. Д. Орешкин, И. И. Фрумин.  
НАПОЛНИТЕЛИ — природные или синтетические материалы, добавляемые для улучшения св-в или

Эпизодические стоимости композиционных смесей. Различают Н. активные и инертные. Активные Н., взаимодействуя с компонентами смесей, повышают их *теплопроводность*, мех. и электр. прочность, тиксотропность, диэлектрическую проницаемость и электропроводность, снижают усадку, мех. напряжения, изменяют диэлектрические потери, улучшают обрабатываемость, деформационные характеристики и т. д. Инертные Н., к-рые не вступают в хим. реакцию с компонентами смесей, применяют гл. обр. в качестве твердых разделителей. Кроме того, Н. подразделяют на волокнистые (армирующие) и неволокнистые (пылевидные, пластинчатые, чешуйчатые). Волокнистые Н. используют в виде волокон, кусочков нарезанных нитей или тканей, листов тканей и др. К ним относятся: *асбест*, нитевидный *графит*, *стеклянное волокно*, *стеклянная ткань* и др. *стекловолокнистые материалы*. Асбест применяют при изготовлении *асбестоцементных материалов*, асботекстолита и т. д. Нитевидный *графит* марок ГС-2 и ГС-3 добавляют при получении *заливочных электропроводных материалов*, резины и др. *Стеклянное волокно*, *стеклянную ткань* и др. *стекловолокнистые материалы* используют при получении различных пластмасс с целью увеличения их прочности. Неволокнистые наполнители состоят из частичек размером от 10—100 мкм до 2 мм. Такими Н. являются: *тальк*, *аэросил*, *окись алюминия*, *каолин*, *пылевидный кварц*, химически осажденный и природный обогащенный мел, *нитрид бора*, порошки металлов (напр., *железный порошок*, *медный порошок*, *алюминиевая пудра*, *алюминиевый порошок*) и неметаллов (напр., *стеклянный порошок*), *молотая слюда*, *шлакопортландцемент* и др. Влажность неволокнистых пылевидных Н. не превышает 3—5%; предельное их кол-во, вводимое в смесь, составляет от 130% (тальк) до 300% (пылевидный кварц). Тальк марки А используют при получении бумаги, красок, *керамических материалов*, тальк марки Б — при получении резины. Аэросил марок А-175, А-300 и А-380 добавляют в краски, синтетические смолы, фар-

мацевитические и косметические продукты, клеи, смазочные материалы и др. Окись алюминия применяют в производстве *огнеупорных материалов* и керамических материалов, *эпоксидных компаундов*. Каолин используют при получении бумаги, каучуков и керамических материалов, а пылевидный кварц — при получении *эпоксидных* и др. *компаундов*. Химически осажденный мел добавляют в косметические продукты, резину и пластмассы, а природный обогащенный мел — в бумагу. Нитрид бора служит Н. при получении *эпоксидных компаундов* и бумаги. Порошки металлов и неметаллов используют в производстве полимерных материалов. Молотую слюду марок А (0125) и Б (016) применяют при изготовлении резиновых изделий и заливочных *электроизоляционных материалов*. Шлакопортландцемент используют в *эпоксидных* и др. *компаундах*.

Лит.: Черняк К. И. Эпоксидные компаунды и их применение. Л., 1967; Черняк К. И. Неметаллические материалы в судовой электро- и радиотехнической аппаратуре. Справочник. Л., 1970; Самарянова М. Б., Ковальчук Н. Ф. Искусственные силикатные наполнители. «Бумажная промышленность», 1970, № 9; Лапин В. В., Данилова Д. А., Швец Л. В. Влияние соединений железа на оптические свойства каолина. «Бумажная промышленность», 1972, № 4; Сергеева Л. М. [и др.]. Изучение адсорбции эпоксидных смол на стекловолокне. В кн.: Гетерогенные полимерные материалы. К., 1973.

Н. Д. Руденко.

**НАПРЯГАЮЩИЙ ЦЕМЕНТ** — цемент, который, расширяясь после затвердевания, вызывает напряжение (натяжение) арматуры железобетонных конструкций; вид *расширяющегося цемента*. Начало схватывания Н. ц. — 2—5 мин, конец — 4—7 мин, вследствие чего смесь цемента с песком подвергают частичной *гидратации*, т. е. предварительно увлажняют небольшим количеством воды (5% от массы цемента) и перемешивают. После такой обработки начало схватывания цементного раствора должно наступать не ранее 30 мин после затвердевания, а конец схватывания — не позднее 4 ч. Н. ц., расширяясь (до 2,5 %), оказывает давление на пре-

пятствия в виде арматуры либо в швах примыкающих друг к другу конструкций. Расширение происходит или в уже затвердевшем бетоне, не вызывая ни временного, ни постоянного снижения прочности, либо в твердеющем. Исходными материалами для приготовления Н. ц. служат *портландцемент* (или клинкер портландцемента) и расширяющий компонент, состоящий из вещества, содержащего алюминат кальция или окись алюминия, гипса и извести. Известь играет роль регулятора сроков образования гидросульфоалюмината кальция. В качестве вещества, содержащего активные алюминаты, используют глиноземистые шлаки или *глиноземистый цемент*. Применяют также алунит, обожженный при  $t$ -ре  $600-700^{\circ}\text{C}$ . Н. ц. представляет собой продукт совместного помола портландцементного клинкера, глиноземистого шлака и гипса в примерном соотношении 70 : 15 : 15. Дозировку компонентов уточняют в зависимости от химико-минералогического состава.

Разновидности Н. ц.: ИЦН — расширяющий цемент для растворов и бетонов самонапряженных железобетонных конструкций и сооружений, твердеющих при нормальной  $t$ -ре, преим. в монолитном железобетоне; ИЦТ — расширяющий цемент для растворов и бетонов самонапряженных сборных железобетонных изделий, подвергаемых при изготовлении тепловлажностной обработке. В зависимости от энергии самонапряжения различают марки Н. ц. 20, 40 и 60. Благодаря расширяющим *добавкам* Н. ц. обладает такими ценными качествами, как безусадочность, способность самонапрягать арматуру, высокая плотность, придающая ему водо-, бензо- и газонепроницаемость, и др. Н. ц. предназначен для железобетонных конструкций с двух- или трехосным напряженным армированием. Н. ц. применяют при изготовлении бетонных труб, резервуаров для воды и нефтепродуктов, изготовлении тубингов для метро, полов пром. зданий и сооружений, покры-

*Лит.:* Михайлов В. В., Литвер С. Л. Расширяющийся и напрягающий цементы и самонапряженные железобетонные конструкции. М., 1974; Михайлов В. В. [и др.]. Применение бетонов на напрягающем цементе в монолитном и сборно-монолитном строительстве. М., 1975. С. Л. Кругляк.

**НАСЛЕДСТВЕННОСТЬ в металлах** — сохранение в металлах, испытавших фазовое или структурное превращение, некоторых особенностей исходной структуры. Наследственность, или своеобразная «память» об исходной структуре, в частности о дефектах, — характерная особенность превращений в твердом состоянии. Осн. виды наследственности: фазовая и структурная. Фазовая наследственность заключается в сохранении после полиморфного превращения (см. *Полиморфизм*) несовершенств, предварительно созданных в металле, напр., пластическим деформированием или *термической обработкой*. Проявляется она в наследственности *упрочнения*, причем дефекты наследуются не только при быстром охлаждении, но и при нагреве металла. Следовательно, вследствие полиморфных превращений могут передаваться дефекты, присущие и высоко- и низкотемпературной фазам. В сталях это приводит к тому, что повышенная плотность дефектов в *аустените*, созданная его деформированием, наследуется в процессе закалки *мартенситом*. В то же время несовершенства, появляющиеся в ферритной основе в результате холодного пластического деформирования, не передаются аустениту при нагреве деформированных изделий. Передача дефектов от одной фазы к другой зависит от их конфигурации и устойчивости, условий нагрева и охлаждения, возможности образования *полигональных структур*. Фазовая наследственность используется в комбинированных методах обработки, напр. в высоко- и низкотемпературной *термомеханической обработке*, улучшающей св-ва металла в процессе деформирования и последующей *закалки*. Структурная наследственность состоит в восстановлении размеров и форм исходного зерна после фазового превращения.

Обусловлена кристаллогеометрическим соответствием Вульфа — Кюри — Гиббса для превращающихся фаз как при охлаждении, так и при нагреве. Обнаружена во многих металлах и сплавах, но наиболее изучена для сталей. В сталях альфа — гамма-превращение, независимо от исходной структуры и условий нагрева, осуществляется ориентированным (по отношению к основе) формированием зародышей аустенита. При нагреве структур мартенситного или бейнитного типа, в к-рых кристаллиты альфа-фазы в пределах зерна обнаруживают общую ориентацию (т. е. внутризеренную текстуру), кристаллогеометрическое соответствие приводит к формированию в пределах каждого исходного зерна комплекса единообразно расположенных кристаллитов гамма-фазы. Если до окончания альфа — гамма превращения ориентация не нарушится, при нагреве выше критической  $t_{\text{р}}$   $A_{c3}$  формируется зерно, точно воспроизводящее исходное по форме и размерам. Т. о., фазовая *перекристаллизация* (образование аустенита) не всегда сопровождается перекристаллизацией структурной (измельчением зерна), зависящей от скорости нагрева в межкуритическом интервале  $t\text{-р}$ . В условиях медленного (несколько градусов в минуту) и очень быстрого (сотни градусов в секунду) нагрева общность ориентации кристаллитов не нарушается и зерно восстанавливается. При промежуточных скоростях зерно измельчается уже в процессе фазовой перекристаллизации, т. е. параллельно с ориентированным альфа — гамма-превращением развивается *рекристаллизация*, обусловленная фазовым *наклепом*. Если фазовая перекристаллизация не завершилась структурной и исходное крупное зерно восстановилось, его измельчают, нагревая сталь значительно (на 100—200° С) выше  $t_{\text{р}}$   $A_{c3}$  — до т. н.  $t_{\text{р}}$  точки Чернова  $b$  (см. *Критические точки*). Измельчение зерна при этой  $t\text{-ре}$  также связано с рекристаллизацией аустенита, положение интервала рекристаллизации к-рого зависит от степени легирования стали и содержания в ней углерода. Изменение структуры после нагрева до  $t_{\text{р}}$  точки Чернова

$b$  увеличивает ударную вязкость и пластичность стали. Нагрев до  $t_{\text{р}}$  точки Чернова  $b$  используется для улучшения св-в металла, когда обычные методы термической обработки не вызывают структурной перекристаллизации. Особые виды наследственности — граничная и деформационная. Граничная наследственность проявляется в неполном заживлении дефектов на участках, соответствующих старым *границам зерен* после их миграции, и приводит к повышенной диффузионной проницаемости старых границ, к-рые могут и не выявляться обычными методами *травления*. Граничная наследственность очень устойчива и иногда не снимается при нагреве даже до  $t\text{-р}$ , близких к  $t\text{-ре}$  плавления. Граничные дефекты сильно стабилизируются взаимодействующими с ними примесями. Такое явление используют для более благоприятного распределения в сплаве охрупчивающих фаз и уменьшения их концентраций по границам вновь образовавшихся зерен. Деформационная наследственность характеризуется неполным возвратом св-в деформированного металла, испытавшего рекристаллизацию. Это выражается в сохранении более высоких значений коэффициента диффузии, *твердости* и др. характеристик, несмотря на то, что рекристаллизация в металле завершена. Деформационная наследственность проявляется независимо от наличия полиморфного превращения, что позволяет осуществлять термодех. обработку металлов, не обладающих полиморфизмом.

*Лит.:* Бокштейн С. З. Строение и свойства металлических сплавов. М., 1971; Дьяченко С. С. [и др.]. Влияние скорости нагрева на структурную перекристаллизацию сталей. «Известия высших учебных заведений. Черная металлургия», 1972, № 3; Садовский В. Д. Структурная наследственность в стали. М., 1973. С. С. Дьяченко.

**НАТРИЙ** (Natrium; от араб. натрун — сода), Na — хим. элемент I группы *периодической системы элементов*; ат. н. 11, ат. м. 22,98977. Серебристо-белый мягкий металл. В соединениях проявляет степень окисления +1. Природный Н. со-

стоит из стабильного изотопа  $^{23}\text{Na}$ . Получены радиоактивные изотопы  $^{20}\text{Na}$ ,  $^{21}\text{Na}$ ,  $^{22}\text{Na}$ ,  $^{24}\text{Na}$  и  $^{25}\text{Na}$  с периодами полураспада соответственно 0,385 и 23,000 сек; 2,6 года; 15,0 ч и 60 сек. Природные соединения Н. (поваренная соль  $\text{NaCl}$  и сода  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) известны с глубокой древности. Металлический Н. впервые получил (1807) англ. химик и физик Г. Дэви электролизом влажного едкого натра. Н. широко распространен в природе (среди элементов, составляющих литосферу, занимает седьмое место). Содержание его в земной коре 2,50%. В свободном состоянии в природе не встречается из-за большой хим. активности. Входит в состав 222 минералов. Содержится в кислых изверженных (напр., в *гранитах* до 2,77%) и в основных (в *базальтах* до 1,94%) породах. Однако в осадочных породах (*глинах*, *сланцах*) и в почве содержание Н. не превышает соответственно 0,66 и 0,63%. Н. содержится также в морской воде, минеральных источниках, каменном угле, живых организмах и растениях. Важнейшие минералы, содержащие Н.: *галит*, *мирабилит* (глауберова соль)  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , *чилийская селитра*  $\text{NaNO}_3$ , *криолит*, *трона*. Н. кристаллизуется в объемноцентрированной кубической решетке с периодом  $a = 4,2820 \text{ \AA}$  (т-ра  $20^\circ \text{C}$ ). Атомный радиус  $1,89 \text{ \AA}$ , ионный радиус  $\text{Na}^+$  равен  $0,98 \text{ \AA}$ . Плотность (т-ра  $0^\circ \text{C}$ )  $0,9727 \text{ г/см}^3$ ;  $t_{\text{пл}} 97,83^\circ \text{C}$ ;  $t_{\text{кип}} 882,9^\circ \text{C}$ ; ср. температурный коэфф. линейного расширения твердого Н. (в интервале т-р  $0-50^\circ \text{C}$ )  $7,21 \cdot 10^{-5} \text{ град}^{-1}$ ; коэфф. теплопроводности  $0,317 \text{ кал/см} \times \text{сек} \cdot \text{град}$ ; теплоемкость  $6,60 \text{ кал/г-моль} \cdot \text{град}$ ; удельное электрическое сопротивление (т-ра  $0^\circ \text{C}$ )  $4,288 \cdot 10^{-6} \text{ ом} \cdot \text{см}$ . Металлический Н. парамагнитен. Н. весьма пластичен, в холодном состоянии легко режется ножом, протягивается через фильеры, однако при сильном охлаждении становится хрупким. Твердость по Моосу 0,4; давление истечения при комнатной т-ре 0,33

кгс/мм<sup>2</sup>; коэфф. сжимаемости при т-ре  $\sim 25^\circ \text{C}$  равен  $1,600 \cdot 10^{-5} \text{ ат}^{-1}$ . Пары Н. окрашены в пурпурно-красный цвет, напоминающий окраску разбавленного перманганата. Летучие соединения Н. окрашивают пламя горелки в характерный желтый цвет. Хим. активность Н. очень высокая. Металлический Н. на воздухе быстро окисляется, образуя гидроокись  $\text{NaOH}$  и карбона  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . На свежем срезе Н. образуется бикарбонат  $\text{NaHCO}_3$ . На воздухе Н. можно нагревать до т-ры плавления (что невозможно для калия, рубидия и цезия). Взаимодействие металлического Н. с водой проходит довольно бурно (иногда со взрывом) с образованием гидроокиси  $\text{NaOH}$  и водорода. С водородом при т-ре  $200-400^\circ \text{C}$  образуется *гидрид*  $\text{NaN}$  — белый кристаллический порошок, разлагающийся при т-ре выше  $425^\circ \text{C}$ . С кислородом образует несколько соединений, основными из к-рых являются окись  $\text{Na}_2\text{O}$  и перекись  $\text{Na}_2\text{O}_2$ . Облучение паров Н. в среде азота или при воздействии сильного электр. поля приводит к образованию нитрида  $\text{NaN}$ . Пропуская над расплавленным амидом  $\text{NaNH}_2$  закись  $\text{N}_2\text{O}$ , получают азид  $\text{NaN}_3$  — белое кристаллическое вещество. С галогенами Н. образует *галогениды*  $\text{NaF}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaBr}$  и  $\text{NaI}$ . При взаимодействии с фтором Н. воспламеняется даже при комнатной т-ре, реакция с йодом идет лишь при нагревании до т-ры  $300-360^\circ \text{C}$ . Получено несколько *галкогенидов — соединений Н. с серой, селеном и теллуром. С углеродом при т-ре  $800-900^\circ \text{C}$  пары Н. образуют карбид  $\text{Na}_2\text{C}_2$  — очень гигроскопичный белый порошок. С кремнием и бором Н. не реагирует даже при очень высокой т-ре. При нагревании с фосфором в вакууме образуется фосфид  $\text{Na}_3\text{P}$  — весьма неустойчивое во влажном воздухе соединение. Со мн. металлами Н. образует сплавы. В реакциях с различными неорганическими соединениями ведет себя как сильный восстановитель. В пром. масштабах металлический Н. получают термохимическим восстановлением соединений, содержащих этот металл, или электролизом расплава едкого натра либо хлорида натрия.*

Наиболее экономичный способ — электролиз расплава хлорида натрия, в который вводят добавки хлоридов калия и кальция, фторида натрия и др. для снижения т-ры плавления соли от 801 до 575° С. Наряду с Н. при электролизе получают хлор. Электролиз солевых расплавов проводят в электролизерах с диафрагмой, имеющих аноды, изготовленные из графита, и катоды, выполненные из меди или железа. Н., его соединения и сплавы находят широкое применение. Так, Н. и его сплавы с калием используют как теплоносители в клапанах авиационных двигателей, в машинах для литья металлического магния под давлением, в процессах термообработки для получения равномерных т-р в обширных зонах, при крекинг нефти, в хим. реакторах, когда процессы ведут при т-ре до 650° С. Сплавы Н. с калием отличаются малыми сечениями поглощения тепловых нейтронов и применяются как теплоносители в ядерных установках, вырабатывающих электр. энергию на морских атомных судах и подводных атомных лодках. Высокая электропроводность позволяет использовать Н. для заполнения фидеров, по к-рым можно пропускать тысячи ампер пост. тока. Пары Н. используют в газосветных лампах для освещения автомобильных дорог и взлетно-посадочных полос аэродромов. Модифицирование металлическим Н. (около 0,05%) значительно улучшает прочностные характеристики алюминиевых сплавов. Свинцовонатриевые сплавы применяют для изготовления подшипников, в произ-ве тетраэтилсвинца — одного из сильнейших антидетонаторов. Присадки Н. улучшают смачиваемость ртутью, что используют в ртутно-паровых установках, при амальгамировании стальных поддонов электролизных ванн. Н. — активный восстановитель при получении таких редких металлов, как тантал, титан и цирконий.

Лит.: Ш п и л ь р а й н Э. Э. [и др.], Теплофизические свойства щелочных металлов, М., 1970; Справочник химика, т. 1, Л., 1971; Некрасов Б. В. Основы общей химии, т. 2, М., 1973; С и т т и М. Натрий, его производство, свойства и применение, Пер. с англ. М., 1961; Р е м и Г. Курс неорганической химии, т. 1, Пер. с нем. М., 1972. П. П. Пугачев.

**НАУГЛЕРОЖИВАНИЕ** — диффузионное насыщение поверхностного слоя металлов углеродом в процессе нагрева. Н. происходит при цементации, а также при нагреве изделий в защитной среде, содержащей избыток окиси углерода, углеродородов и т. п. Повышение концентрации углерода на поверхности изделий из железа и стали часто наблюдается при ковке и термической обработке с использованием в качестве источника нагрева твердого топлива, газокислородного пламени (при недостатке кислорода) и др. После ускоренного охлаждения науглероженные поверхностные слои изделия приобретают повышенную твердость, их трудно обрабатывать резанием.

В процессе отжига Н. приводит к изменению химич. состава поверхностного слоя изделий, нарушает технологические режимы их дальнейшей обработки. Для борьбы с Н. тщательно контролируют состав сред, в которых нагревают и охлаждают металл.

А. В. Белоцкий.  
**НЕЕЛЯ ТОЧКА** [по имени франц. физика Л. Нееля (L. Néel)], Нее- л я т е м п е р а т у р а — точка на кривой диаграммы состояния, ограничивающей область существования фазы с дальним антиферромагнитным порядком со скомпенсированной самопроизвольной намагниченностью. «Неелевский» антиферромагнетик образуется антипараллельными намагниченностями подрешеток, в каждой из к-рых атомные магн. моменты параллельны. В Н. т. таких кристаллов наблюдается максимум параллельной магнитной восприимчивости, измеряемой вдоль намагниченностей подрешеток. В материалах с более сложным антиферромагн. порядком (геликомагнетиках, волнах спиновой плотности, многоподрешеточных структурах со сложной ориентацией намагниченностей подрешеток в пространстве и т. д.) изменение магн. восприимчивости более сложно. Наличие в «неелевском» антиферромагнитном материале слабого ферромагнетизма приводит к острому пику магн. восприимчивости. Увеличение па-

раметра магн. решетки в Н. т., связанное с несовпадением магп. и кристаллохим. элементарных ячеек, вызывает аномалию *электрического сопротивления*. Вблизи Н. т. возможен переход металл — диэлектрик. В Н. т. осуществляется в основном фазовый переход второго рода. Фазовый переход первого рода в Н. т. выявлен в хrome и происходит при  $t$ -ре 312 К (вблизи точки наблюдается гистерезис теплового расширения). Выше Н. т. антиферромагн. порядок разрушается, и кристалл переходит в парамагн. состояние. Н. т. у тербия составляет 229 К, диспрозия — 178,5 К, гольмия — 132 К, эрбия — 85 К, тулия — 56 К; у окислов с гранецентрированной кубической решеткой: никеля — 523 К, марганца — 122 К, кобальта — 291 К, железа — 198 К. У гематита Н. т. составляет 950 К; у фторидов марганца, никеля, кобальта и железа соответственно 72, 73, 38 и 79 К. В Н. т. фазового перехода второго рода наблюдаются пики *теплоемкости*, особенности коэфф. *термического расширения*, модулей *упругости*, оптических постоянных и т. д. Аномальный рост флуктуаций дальнего порядка в Н. т. приводит к критическому рассеянию нейтронов. Н. т. определяют, измеряя магн. восприимчивость, теплоемкость и электр. сопротивление.

*Лит.*: Белов К. П. [и др.]. Редкоземельные ферромагнетики и антиферромагнетики. М., 1965; Вонсовский С. В. Магнетизм, М., 1971; Magnetism, v. 1—4. New York, 1963—66.

А. И. Мицек.

**НЕЙЗИЛЬБЕР** (нем. Neusilber, букв.— новое серебро) — сплав меди с никелем и цинком. Применялся как декоративный материал более 2000 лет назад. В СССР производят Н. марки МНЦ15-20 (18,0—22,0% Zn; 13,5—16,5% Ni; остальное — медь) и свинцовистый Н. марки МНЦ16-29-1,8 (15—16,5% Ni; 1,6—2,0% Pb; 51—55% Cu; остальное — цинк). Сплав технологичен (см. *Технологичность*), легко поддается пайке, сварке, полированию, штампованию, обработке резанием, хорошо принимает защитные покрытия. Отличается хорошими мех. св-вами,

*электропроводностью*, большой *коррозионной стойкостью* в атмосфере, в морской и пресной воде, многих органических жидкостях, растворах солей и в других средах, немагнитен. Плотность Н. 8,7 г/см<sup>3</sup>,  $t_{пл}$  1080° С, удельное *электрическое сопротивление* 0,26 ом · мм<sup>2</sup>/м, температурный коэфф. линейного расширения ( $t$ -ра 20 ÷ 100° С)  $16 \cdot 10^{-6}$  град<sup>-1</sup>, модуль норм. упругости 12 600—14 000 кгс/мм<sup>2</sup>. Н. марки МНЦ15-20 упрочняется в результате холодного пластического деформирования и последующего низкотемпературного *отжига*. Так, после холодной прокатки ленты с обжатием 80% (особо твердое состояние) предел прочности на растяжение составляет 83 кгс/мм<sup>2</sup>, предел упругости при изгибе  $\sigma_{0,005}$  — 56 кгс/мм<sup>2</sup>; после отжига ( $t$ -ра 300° С) соответственно 88 и 70 кгс/мм<sup>2</sup>. Значительно улучшается также релаксационная стойкость (см. *Релаксация*). Н. выплавляют в индукционных печах с применением полунепрерывной разливки. Из Н. марки МНЦ15-20 изготавливают полуфабрикаты в виде полос, проволоки, ленты и прутков. Применяют его для изготовления контактных пластин в автомеханических реле, пружинящих деталей электротехнических, телевизионных устр-в и ЭВМ, медицинских и чертежных инструментов, приборов точной механики, паровой и водяной арматуры, технической и бытовой посуды, в качестве декоративного материала. Макс.  $t$ -ра эксплуатации в качестве пружинного материала 150—200° С. Н. марки МНЦ16-29-1,8 обрабатывают давлением только в холодном состоянии, он хорошо поддается обработке резанием. По св-вам и коррозионной стойкости близок к Н. марки МНЦ15-20. Применяют его для изготовления деталей часов. Химический состав Н. регламентирует ГОСТ 492—73.

*Лит.*: Рахштадт А. Р. Пружинные стали и сплавы. М., 1971; Смирягин А. П., Смирягина Н. А., Белова А. В. Промышленные цветные металлы и сплавы. М., 1974.

Р. Л. Гуревич.

**НЕЙТРОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ** — анализ атомной и магнитной структуры вещества, основанный на изучении рассеяния и дифракции



нейтронов этим веществом. Впервые применен (1945) в США. С помощью Н. а. исследуют в основном дифракционные картины *монокристаллов* и *поликристаллов*. Кроме того, он может быть использован для изучения веществ, не отличающихся строгой трехмерной периодичностью в расположении атомов или молекул, — аморфных веществ, жидкостей и газов. К Н. а. относятся структурный анализ, анализ магн. структуры и анализ неупругого рассеяния нейтронов (динамики решетки). Структурный Н. а. основывается на взаимодействии нейтронов с ядрами рассеивающего вещества без учета изменения их энергии при рассеянии. В принципе не отличается от *рентгеноструктурного анализа* и *электрографического анализа*. Преимуществом нейтроногр. анализа по сравнению с ними состоит в том, что рассеивающая способность нейтронов не имеет определенной зависимости от их атомного номера или атомной массы. Кроме того, амплитуды рассеяния разных изотопов одного и того же хим. элемента различны, и для некоторых веществ амплитуда рассеяния отрицательна (сдвинута по фазе на  $180^\circ$  по отношению к фазе падающей волны нейтронов). Эти особенности рассеяния нейтронов существенно повышают точность определения положения легких атомов (водорода, бериллия, лития и др.) в кристаллической решетке. анализ магн. структуры основывается на взаимодействии магн. момента нейтрона с нескомпенсированным магн. моментом атома (переходные металлы). При определенной закономерности ориентации магн. моментов атомов относительно осей кристаллической решетки можно наряду с ядерной решеткой выделить в твердом теле магн. решетку. Этот анализ позволяет определить параметр магн. решетки, ориентацию (направления) и величину магн. моментов атомов (ионов). Анализ магн. структуры — единственный прямой метод исследования структуры ферромагнетиков, ферримагнетиков и антиферромагнетиков. Анализ неупругого рассеяния нейтронов основывается на изменении их энергии при взаимодействии с атомами рассеивающего вещества. Он

позволяет определять осн. динамические характеристики кристаллической решетки: фоновый спектр, дисперсионные соотношения, ср. время жизни и ср. длину пробега фона. Источниками нейтронов для Н. а. служат ядерный реактор со спектром нейтронов, имеющих максимум в тепловой области (реактор на медленных нейтронах), или ядерный реактор и замедлитель (обычно парафин), если реактор работает на быстрых нейтронах. Н. а. осуществляют гл. обр. по методу фиксированной длины волны, реже — по методу белого (непрерывного) спектра. При Н. а. по методу фиксированной длины волны из сплошного спектра кристалла выделяется монохроматором или мех. прерывателем (селекцией нейтронов по скоростям) узкая область длин волн, направляемых через коллимационное устройство на исследуемый образец. По окружности относительно центра образца перемещается счетчик рассеянных нейтронов, связанный с электронной аппаратурой, регистрирующей процессы взаимодействия рассеянного в данном направлении нейтрона со счетчиком. Для определения углового положения счетчика относительно направления распространения первичного, монохроматического потока нейтронов предусмотрено спец. приспособление. Такая система (кристаллический спектрометр) дает возможность определить количество нейтронов, рассеянных веществом в данном направлении. При исследовании монокристаллов спектрометр дополняют гониометрической головкой, позволяющей по заданной программе изменять направление осей кристаллической решетки относительно направлений падения и рассеяния нейтронов. При Н. а. по методу белого спектра определяют время прохождения рассеянных нейтронов от выбранной точки (прерывателя) до места их регистрации, строя нейтронограммы исследуемого вещества. Анализ неупругого рассеяния нейтронов проводится либо на тройных кристаллических спектрометрах (кристалл-монохроматор — исследуемый

кристалл — кристалл-анализатор энергии рассеянных нейтронов), либо на кристаллических спектрометрах с фиксацией времени прохождения нейтроном заданного расстояния (кристалл-монокроматор или селектор нейтронов по скоростям — исследуемый образец — счетчик рассеянных нейтронов). Такие спектрометры снабжают многоканальными временными анализаторами импульсов. При решении некоторых спец. задач кристаллический спектрометр позволяет использовать устройства для нагрева и охлаждения образца, а также для наложения магн. поля в заданном направлении. Н. а. в сочетании с рентгеноструктурным и электронографическим анализами служит основой для разработки теории твердого тела, создания новых материалов с заданными свойствами. Для изучения структуры используют также *методом ориентационных эффектов анализ*.

Лит.: Гуревич И. И., Тарасов Л. В. Физика нейтронов низких энергий. М., 1965; Изюмов Ю. А., Озеров Р. П. Магнитная нейтронография. М., 1966; Абов Ю. Г., Гулько А. Д., Крупичкий П. А. Поляризованные медленные нейтроны. М., 1966; Бэкон Дж. Дифракция нейтронов. Пер. с англ. М., 1957.

Е. Ю. Нестеренко.

**НЕМАГНИТНАЯ СТАЛЬ** — сталь, отличающаяся низкой магнитной проницаемостью и высоким удельным электрическим сопротивлением. Относится к легированным сталям с устойчивой аустенитной структурой (табл.), к-рую приобретает после закалки.

Если необходимо увеличить прочность закаленной стали, ее подвергают холодному деформированию. Однако высокая степень холодного

деформирования или нагрев до  $t \sim 600^\circ \text{C}$  может вызвать превращение аустенита в рост магн. проницаемости. Сталь марки 45Г17ЮЗ с устойчивой аустенитной структурой содержит незначительное количество никеля, поступающего в сплав с шихтой. Благодаря наличию алюминия ее легче обрабатывать резанием, чем сталь марок Х18Н9Т и Г13. Н. с. выплавляют в электр. печах, поставляют в виде листов, проволоки и лент. Применяют в электромашиностроении и спец. аппаратах в качестве заменителей цветных сплавов, отличающийся по сравнению с ними более высокими мех. св-вами и меньшей стоимостью. При изготовлении изделий, эксплуатируемых в агрессивных средах, используют сталь с более высоким содержанием никеля, напр. сталь марки Х18Н10.

Лит.: Металловедение и термическая обработка стали. Справочник, т. 2. М., 1962; Гуляев А. П. Металловедение. М., 1966. Г. К. Львов.

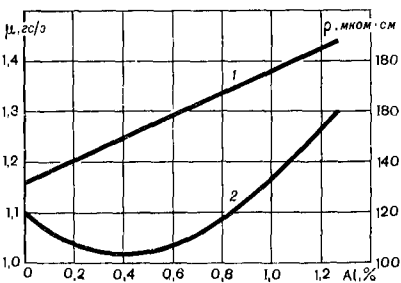
**НЕМАГНИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ** — материалы с незначительной ( $\leq 1,5$ ) магнитной проницаемостью. К наиболее распространенным Н. м. относятся цветные металлы и сплавы (медь, алюминий, бронзы, латуни, алюминия сплавы), а также немагнитные стали и чугуны. Цветные металлы и сплавы отличаются достаточной коррозионной стойкостью, хорошо поддаются мех. обработке. Из-за низкого удельного электрического сопротивления, приводящего к большим потерям на вихревые токи, их используют преим. для работы в постоянных и низкочастотных переменных полях. Кроме того, невысокие прочностные св-ва позволяют применять эти металлы и сплавы только в условиях небольших мех. перегрузок, например для изготовления высокопроводящих деталей

#### Химический состав немагнитных сталей

Марка стали	Содержание элементов, %						
	C	Mn	Cr	Ni	Al	W	Ti
45Г17ЮЗ	0,40—0,50	16,0—18,0	$\leq 0,50$	$\leq 0,50$	2,5—3,2	—	—
55Г9Н9ХЗ	0,58—0,68	7,5—9,5	3,0—4,0	7,5—9,5	—	0,5—1,0	—
ЭИ269	0,50—0,60	4,0—5,5	$< 0,25$	18,5—21,5	—	—	—
Х18Н9Т	$< 0,12$	1,0—2,0	17,0—19,0	8,0—9,5	—	—	0,3—0,7
Г13	1,0—1,3	13,0—14,0	—	—	—	—	—

электроизмерительных приборов, немагнитных вспомогательных деталей. Более высокими мех. св-вами и удельным электросопротивлением обладают немагн. стали и чугуны. Структура немагн. стали представляет собой смесь *аустенита* и карбида железа, а структура немагн. чугуна — смесь *аустенита* и *графита*. Чтобы получить аустенитную структуру при комнатной т-ре, сталь и чугун легируют хромом, никелем и марганцем. Лучшими технологическими и прочностными св-вами обладают хромоникелевые немагн. стали, напр. сталь, содержащая 0,12% С, до 0,8% Si, 1—2% Mn, 17—19% Cr и 11—13% Ni. Ее магн. проницаемость 1—1,2, предел прочности на растяжение 50—60 кгс/мм<sup>2</sup>. Немагн. стали применяют для изготовления несущих повышенной нагрузки деталей электроизмерительных приборов, компасных корпусов, корпусов часов, немагн. пружин, труб перископов, крепежных деталей, некоторых немагн. частей корабля и целых немагн. судов, предназначенных для магн. съемки морей и океанов и спец. магн. измерений (см. также *Немагнитная сталь*). Немагнитными являются, напр., никельмарганцевые чугуны, содержащие 2,6—3,2% С, 5—7,5% Mn, 9—12% Ni, 2,5—3,5% Si и до 1,1% P. Их магн. проницаемость 1,03—1,06. Немагн. чугуны используют в высоковольтном аппаратостроении, электромашиностроении, электросварочной аппаратуре (см. также *Немагнитный чугун*). К Н. м. относятся также *полупроводниковые материалы* и

Зависимость магнитной проницаемости (1) и удельного электрического сопротивления (2) немагнитного марганцовомедного чугуна с пластинчатой формой графита от содержания алюминия.



электроизоляционные материалы за исключением ферромагнитных материалов. Магнитные и мех. св-ва Н. м. изменяют, применяя различные виды мех. упрочнения и различные режимы термической обработки — *закалку* и *нормализацию*. Н. м. применяют как *литейные материалы* в виде листов, прутков, лент и др., а также в виде порошков — для изготовления изделий методом прессования и спекания. См. также *Диаманитные материалы*, *Парамагнитные материалы*.

Лит.: Металловедение и термическая обработка стали. Справочник, т. 2. М., 1962.

В. А. Горбатько.

**НЕМАГНИТНЫЙ ЧУГУН** — чугун, отличающийся низкой магнитной проницаемостью и высоким удельным электрическим сопротивлением. Низкая магн. проницаемость чугуна, приближающаяся к единице, вызывает малые потери на гистерезис, а высокое электр. сопротивление уменьшает потери, связанные с вихревыми токами. В зависимости от хим. состава различают Н. ч. высоколегированные алюминием (напр., *пиротермал*, *чугаль*), марганцовомедные, никельмедистохромистые (см. *Нирезист*) и никельмарганцевые (см. *Номат*) (табл. сс. 46—47). Металлическая основа почти всех Н. ч. — аустенитная (см. *Аустенит*), основа высоколегированных алюминиевых чугунов — ферритная (см. *Феррит*). Марганцовомедные чугуны отличаются пониженными физико-мех. св-вами. Их электрические свойства зависят от содержания алюминия (рис.).

Различают чугун с пластинчатой и шаровидной формой графита. Чугун с шаровидной формой графита обладает высокими мех. св-вами, к-рые достигаются *модифицированием* магнием, *лигатурами*, содержащими магний, церий, редкоземельные металлы, и комплексными модификаторами. Н. ч. выплавляют в электр. печах (индукционных и дуговых) и вагранках. При плавке в индукционных печах угар составляет ~ 10% С, ~ 8% Mn и ~ 11% Si. Усвоение никеля при плавке в электр. печах превышает 95%. Угар

кремния и марганца в вагранках при введении в шихту в виде чугуна составляет соответственно 7—10 и 10%, а при добавлении в виде ферросилиция и ферромарганца соответственно 20—25 и 20—22%. Чугун подвергают *отжигу и нормализации*. Для снятия внутренних напряжений используют *отпуск*. Н. ч. приме-

ны. Образуются вследствие окисления примесей (напр., кремния, марганца), содержащихся в выплавляемом металле, в процессе раскисления стали, в результате реакций между огнеупорными материалами и расплавленным металлом, при мех. разрушении и изпашивании огнеупорных материалов, с к-рыми контактирует металл, при десульфурации и пр. Различают включения эндогенные, экзогенные и экзоэндоген-

### Химический состав и свойства немагнитных чугунов

Чугун	Содержание			
	C	Si	Mn	S
Нирезист с пластинчатой формой графита	2,5—3,4	1,5—2,5	0,5—1,5	До 0,1
Нирезист с шаровидной формой графита	2,5—3,5	1,7—3,0	0,5—4,4	—
Номар с пластинчатой формой графита	2,7—3,5	2,0—3,2	5—10	>0,07
Номар с шаровидной формой графита	2,7—3,2	2,0—3,2	5—8	—
Марганцовомедный с пластинчатой формой графита	2,8—3,8	1,5—3,2	7—12	>0,07
Марганцовомедный с шаровидной формой графита	2,8—3,4	2,2—3,2	7—8,5	—
Чугаль с пластинчатой формой графита	1,2—2,0	1,3—2,0	0,6—0,8	>0,03
Чугаль с шаровидной формой графита	1,6—2,5	1—1,5	0,4—0,6	—
Пиротермал с пластинчатой формой графита	1,2—1,4	До 0,5	До 0,5	>0,03
Пиротермал с шаровидной формой графита	1,2—1,4	До 0,5	До 0,5	—

няют в электротехнике, машиностроении и др. отраслях. Из него изготавливают крышки масляных выключателей, крошштейны для кабелей, стойки магнитов, коленчатые валы, нажимные кольца статоров турбогенераторов.

*Лит.:* Довгалевский Я. М. Чугуны с особыми свойствами. М., 1957; Гиршович Н. Г. Кристаллизация и свойства чугуна в отливках. М.—Л., 1966; Шейко А. А. Получение и свойства немагнитных чугунов с шаровидной формой графита. К., 1970; Волощенко М. В., Сидлецкий О. Г. Современное состояние производства и применения высокопрочного чугуна с шаровидным графитом. К., 1970. А. А. Шейко.

**НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ВКЛЮЧЕНИЯ** в металлах — включения, представляющий собой гл. обр. хим. соединения металлов с кислородом (окислы), серой (сульфиды), азотом (нитриды), углеродом (карбиды) и фосфором (фосфиды), реже — др. неметаллические части-

ные. Эндогенные Н. в. образуются в результате хим. реакций, протекающих в процессе плавки металлов, а также вследствие изменения *растворимости* некоторых примесей при формировании слитка. К ним относятся окислы, сульфиды, нитриды, карбиды и фосфиды. Экзогенные Н. в. представляют собой частицы различных соединений, попавшие в металл из шихтовых материалов или в результате эрозийного износа огнеупорных материалов при контактировании с жидкими металлом и шлаком. Экзоэндогенные Н. в. образуются вследствие взаимодействия между эндогенными и экзогенными включениями. Н. в., как правило, ухудшают качество металла: снижают сопротивление усталостному разрушению, *пластичность, закаливаемость* и др. Однако иногда они могут быть полезными: сульфиды и

селениды улучшают обрабатываемость стали резанием, нитридообразующие элементы упрочняют сталь. По хим. составу различают Н. в. окисные, сульфидные, нитридные, карбидные, фосфидные и др. Чаще всего встречаются окисные включения, представляющие собой простые (напр.,  $\text{FeO}$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ) и сложные окислы типа шпинелей (напр.,  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{MgAl}_2\text{O}_3$ ) или силикатов (напр.,  $\text{MgSiO}_4$ ). Сульфидные вклю-

чения) до нескольких миллиметров, в связи с чем их подразделяют на макровключения (более 1 мм) и микровключения (менее 1 мм). Наиболее достоверным методом обнаружения крупных макровключений или скопления включений является ультразвуковой контроль прокатанной или прокованной

элементов, %					$\sigma_{\text{В}}$ , кгс/мм <sup>2</sup>	НВ	$\rho$ , мкг/см <sup>3</sup> $\times 10^3$	$\mu$ , гс/э
P	Ni	Cr	Cu	Al				
До 0,3	14—22	До 2	До 8,5	—	15—30	130—190	130—170	1,03—3,0
0,1	14—24	До 2,5	До 4,0	—	35—48	120—200	100—140	1,02—1,1
0,04—0,30	10—5	—	0—5	—	14—21	120—150	130—150	1,03—2,5
0,03—0,1	12—7	—	0—3	—	40—46	120—200	100—120	1,02—1,10
>0,07	—	—	До 5	До 4,5	14—17	230—280	130—160	1,1—3,0
<0,15	—	—	До 3,5	До 0,6	20—25	230—280	110—140	1,1—3,0
>0,4	—	—	—	20—24	11—17	170—200	150—240	1,005—1,008
>0,2	—	—	—	19—25	32—37	300—350	130—140	1,005—1,008
>0,4	—	—	До 3	28—30	9—14	300—350	150—240	1,005—1,008
>0,1	—	—	—	28—30	20	350—450	130—140	1,005—1,008

чения содержатся в виде сульфидов металлов (напр.,  $\text{FeS}$ ,  $\text{MnS}$  и  $\text{TiS}$ ); нитридные — в виде нитридов железа ( $\text{Fe}_3\text{N}$ ), марганца ( $\text{Mn}_3\text{N}$ ), титана ( $\text{TiN}$ ) и алюминия ( $\text{AlN}$ ); карбидные — в виде карбидов (напр.,  $\text{TiC}$ ); фосфидные представляют собой фосфиды металлов (напр.,  $\text{Fe}_3\text{P}$ ). Включения могут быть в свободном виде или в виде хим. соединений (напр., окисульфидов, карбонитридов). Хим. и минералогический составы Н. в. зависят от сорта металла, технологии плавки и разлива и состава шлака. Если при раскислении в металл добавляют элементы, обладающие высоким сродством к кислороду (напр., алюминий, титан, цирконий), происходит существенное изменение состава включений. Высокое сродство этих элементов к азоту и углероду приводит к образованию нитридов и карбонитридов. Размер Н. в. — от долей микрометра (см.

заготовки по всей длине (см. *Ультразвуковая дефектоскопия*). Состав и структуру включений исследуют с помощью металлографического анализа, рентгеноструктурного анализа, электронографического анализа, электронномикроскопического анализа, микрохимического анализа и др. (табл. на с. 48). Состав включений чаще всего определяют микрорентгеноспектральным анализом, их структуру, представляющую собой кристаллические фазы, — локальным рентгеноструктурным анализом или при помощи электронных микроскопов с микродифракцией. Наиболее полную характеристику Н. в. дает сочетание металлографического с микрорентгеноспектральным и локальным рентгеноструктурным анализами. Очищают металлы от включений комплексно: подбором режима раскисления и новых раскислителей, соз-

дапшем условий для лучшего всплывания включений, а также применением рафинирующих переплавов (электрошлакового, электрошлакового и др.). См. также *Шлаковые включения в металлах*.

Лит.: Лукашевич - Дуванова Ю. Т. Шлаковые включения в железе и стали. М., 1952; Червиков А. Н., Киселева С. А., Рыльникова А. Г. Металлографическое определение включений в стали. М., 1962; Шрайбер Д. С. Ультразвуковая дефектоскопия. М., 1965; Новые методы испытаний металлов. М., 1967; Матвиенко Л. Г. Очистка металла от неметаллических включений. М., 1969; Виноград М. И., Громова Г. П. Включения в легированных сталях и сплавах. М., 1972; Кислинг Р., Ланге Н. Неметаллические включения в стали. Пер. с англ. М., 1968; Нарита К. Кристаллическая структура неметаллических включений в стали. Пер. с япон. М., 1969; Шпис Х. И. Поведение неметаллических включений в стали при кристаллизации и деформации. Пер. с нем. М., 1971. В. Г. Войткевич.

**НЕОДИМ** (Neodymium; от греч. νέος — новый и διδυμος — двойной, близнец), Nd — хим. элемент III группы периодической системы элементов; ат. н. 60, ат. м. 144,24; относится к редкоземельным элемен-

там. В соединенных проявляет степень окисления +3. Металл серебристо-белого цвета. Природный Н. состоит из изотопов  $^{142}\text{Nd}$  (27,11%),  $^{143}\text{Nd}$  (12,17%),  $^{144}\text{Nd}$  (23,85%),  $^{145}\text{Nd}$  (8,30%),  $^{146}\text{Nd}$  (17,22%),  $^{148}\text{Nd}$  (5,73%) и  $^{150}\text{Nd}$  (5,62%). Изотоп  $^{144}\text{Nd}$  — слабо альфа-радиоактивен (период полураспада  $5 \times 10^{15}$  лет). Получены радиоактивные изотопы с массовыми числами 138—141, 147, 149 и 151. Максимум период полураспада — у изотопа  $^{147}\text{Nd}$  (11,06 дня). Н. впервые получен (1885) австр. химик К. Ауэр фон Вельсбах. Содержание Н. в земной коре  $2,5 \cdot 10^{-3}\%$ . В минералах монаците и бастнезите содержится 11—12%  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ . Кристаллическая решетка Н. при комнатной температуре двойная гексагональная плотноупакованная, типа лантана (альфа-неодим), с периодами  $a = 3,6579 \text{ \AA}$ ,  $c = 11,7992 \text{ \AA}$ . При  $t_p 862^\circ \text{C}$  альфа-неодим переходит в бета-неодим с объемноцентрированной кубической решеткой и периодом  $a = 4,13 \text{ \AA}$ . Плотность Н. ( $t_p 25^\circ \text{C}$ )  $7,007 \text{ г/см}^3$ ;  $t_{\text{пл}} 1024^\circ \text{C}$ ;  $t_{\text{кип}} 3027^\circ \text{C}$ ; коэфф. теплопроводности

#### Методы определения состава и структуры неметаллических включений

Метод определения	Объект изучения включений	Размер определяемых включений, мкм	Определяемая характеристика
Металлографический	Шлиф	$\geq 0,5$	Структура и состав
Рентгеноструктурный:	Шлиф	$\geq 60$	То же
	микроприцельный . . . . .	Отдельное включение	»
	локальный . . . . .	Осадок	»
Петрографический	Осадок	$\geq 1$	»
	Отдельное включение	$\geq 3$	»
Электронографический	Шлиф	$\geq 10$	»
	Осадок	$\geq 1$	»
Электронномикроскопический	Шлиф (реплика)	0,005—1	»
	Излом (реплика)	0,005—1	»
	Осадок	0,005—1	»
Микроспектральный	Шлиф	$\geq 50$	Состав
	Осадок	$\geq 1$	»
	Излом	Пленка	»
Микрохимический	Осадок	$\geq 1$	»
	Включение	$\geq 30$	»
Микрозондовый	Шлиф	$\geq 1$	»
	Включение	$\geq 1$	»

в интервале т-ре 26—30° С) 0,031 кал/см · сек · град; температурный

коэфф. линейного расширения (т-ра 25° С)  $6,7 \cdot 10^{-6}$  град<sup>-1</sup>. Электрическое сопротивление альфа-неодима (т-ра 25° С)  $64,3 \cdot 10^{-6}$  ом · см; температурный коэфф. электр. сопротивления (т-ра 0° С)  $1,64 \cdot 10^{-3}$  град<sup>-1</sup>. Металл парамагнитен. Температура антиферромагн. превращения (Неел-ля точка) 20 К. При комнатной т-ре модуль иорм. упругости 3870 кгс/мм<sup>2</sup>. У литого образца при т-ре 20° С предел прочности на растяжение  $17,4$  кгс/мм<sup>2</sup>; относительное удлинение 11%. Твердость (HV) при т-ре 20° С: литого — 35, ковального — 76. Металлический Н. высокой чистоты хорошо деформируется на холоду (до 70% обжатия) без разрушения. Применение промежуточных отжигов позволяет получать тонкую ленту толщиной 0,5 мм и менее. По хим. св-вам Н. подобен др. редкоземельным элементам. На воздухе покрывается серой пленкой окиса. При сжигании на воздухе образуется окисел Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Н. образует гидрид NdH<sub>3</sub>, нитрид NdN и карбид NdC<sub>2</sub>. Реагирует также с галогенами, халькогенами и др. элементами. При сплавлении Н. с большинством металлов образуются соединения. Широкие области твердых растворов обнаружены в двойных сплавах Н. с лантаном, празеодимом, плутонием, скандием и торием. Ограниченная растворимость в жидком состоянии обнаружена в сплавах Н. с титаном, ураном и ванадием. Н. чистотой до 99,34% получают восстановлением безводных хлоридов или фторидов чистым кальцием (кальцитермический метод). Выпускают Н. в виде слитков. Используют гл. обр. в металлургии. Н. входит в состав мишметалла, улучшая мех. св-ва магния сплавов, повышая сопротивление ползучести и пластические св-ва. Окись Н. как диэлектрик с малым температурным коэфф. линейного расширения используют при изготовлении электронных приборов. Вместе с пятиокисью ванадия ее используют также при изготовлении оптического стекла для фотометров и др. устройств. Радиоактивный изотоп <sup>147</sup>Nd применяют как радиоактивный индикатор.

Лит.: Савицкий Е. М., Терехова В. Ф. Металловедение редкоземельных металлов. М., 1975; Тейлор К., Дарби М. Физика редкоземельных соединений. Пер. с англ. М., 1974.

Ю. И. Буянов.

**НЕОН** (Неон; от греч. νέος — новый), Ne — хим. элемент VIII группы периодической системы элементов; ат. н. 10, ат. м. 20,179. Инертный газ. Атмосферный Н. состоит из смеси стабильных изотопов <sup>20</sup>Ne (90,9%), <sup>21</sup>Ne (0,3%) и <sup>23</sup>Ne (8,8%). Получены пять радиоактивных изотопов, все они — короткоживущие, напр. у изотопов <sup>17</sup>Ne и <sup>24</sup>Ne периоды полураспада соответственно 0,1 сек и 3,4 мин. Открыли Н. (1898) англ. ученые У. Рамзай и М. Траверс при исследовании наиболее летучей фракции жидкого воздуха. Содержится Н. гл. обр. в атмосфере ( $1,8 \times 10^{-3}$  об. %). Осн. термодинамические параметры Н. — критическая точка:  $T_{кр} = 44,4$  К;  $P_{кр} = 26,19$  ат;  $\rho_{кр} = 0,484$  г/см<sup>3</sup>; тройная точка:  $T_{тр} = 24,66$  К;  $P_{тр} = 325,1$  ат;  $\rho_{тр} = 1,444$  г/см<sup>3</sup>. Норм. т-ра кипения 27,07 К (760 мм рт. ст.); т-ра плавления 24,48 К; скрытая теплота плавления 80,1 кал/моль; теплота испарения (в точке кипения) 414,0 кал/моль; теплота сублимации (т-ра 0 К) 448 кал/моль. Газообразный Н. — без цвета и запаха, состоит из одноатомных молекул. При т-ре 0° С и давлении 760 мм рт. ст. его плотность 0,89994 г/см<sup>3</sup>; коэфф. теплопроводности  $11,17 \cdot 10^{-5}$  кал/см × сек · град; теплоемкость (т-ра 25° С, давление 760 мм рт. ст.) 4,9680 кал/моль · град; вязкость 313,81 мкнз (давление 760 мм рт. ст., т-ра 20° С). Растворимость в воде: 14,0 см<sup>3</sup>/л (т-ра 0° С) и 10,5 см<sup>3</sup>/л (т-ра 20° С). В жидком состоянии плотность 1,207 г/см<sup>3</sup> (вблизи тройной точки); теплоемкость  $c_p$  — 8,64 кал/моль · град (т-ра 25,7 К); коэфф. теплопроводности (норм. давление)  $31 \cdot 10^{-5}$  кал/см · сек × град. Количество газа, образующегося при испарении 1 л жидкости, — 1341,1 л. У твердого Н. границентрированная кубическая решетка с периодом  $a = 4,4620$  Å

(т-ра 10 К). Теплофизические св-ва твердого Н. исследовались гл. обр. по кривой равновесия кристалла — пар. В интервале т-р 24—2 К плотность Н. изменяется от 1,4394 до 1,5073 г/см<sup>3</sup>; теплоемкость  $c_p$  в интервале т-р 24—1 К изменяется от 6,34 до 0,955 кал/моль · град;  $c_v$  — от 4,15 до 0,955 кал/моль · град; коэфф. теплопроводности вблизи тройной точки  $0,742 \cdot 10^{-3}$  кал/см × × сек · град. Коэфф. термического расширения в интервале т-р 23—3 К уменьшается от 51,54 до  $0,18 \cdot 10^{-4}$  град<sup>-1</sup>. Т-ра Дебая 74,6 К. В хим. отношении инертен, однако известны соединения Н. с водой (напр.,  $\text{Ne} \times \times 6\text{H}_2\text{O}$ ). Макс. прочность на разрыв ( $130$  гс/мм<sup>2</sup>) достигается при т-ре 10 К. В пром-сти Н. получают при разделении воздуха охлаждением. Н. применяют гл. обр. для заполнения ламп накаливания, газосветных и сигнальных ламп. Лампы, заполненные Н., дают характерное красное свечение и используются в портах, на аэродромах и др. Перспективно применение жидкого Н. в радиоэлектронике.

Лит.: Фастовский В. Г., Ровинский А. Е., Петровский Ю. В. Инертные газы. М., 1972; Болшуткин и Д. Н. (и др.). Пластическая деформация отвержденных инертных газов. «Физика низких температур», 1972, в. 19; Argon, helium and the rare gases, v. 1. New York — London, 1961; Pollack G. L. The solid state of rare gases, «Reviews of modern physics», 1964, t. 36, № 3.

А. В. Леонтьева.

**НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ** — материалы, изготовленные из химических элементов и их соединений между собой, за исключением органических соединений углерода. Материалы, состоящие только из углерода (алмаз, графит и т. п.), карбонаты (мрамор, доломит) и соединения металлов с углеродом (карбиды, оксикарбиды) также относятся к неорганическим. Различают Н. м. металлические, в т. ч. металлоподобные (для металлических характерен металлический тип хим. связи, для металлоподобных — металлическая связь с небольшой долей ковалентной); неметаллические (с чисто ковалентной, чисто ионной или сме-

шанной хим. связью) и композиционные, содержащие как металлическую, так и неметаллическую фазы. Металлические Н. м. обладают высокой электропроводностью, уменьшающейся при нагревании, теплопроводностью, пропорциональной электропроводности, пластичностью и ковкостью при обычных и высоких т-рах. Используют их обычно в поликристаллическом виде с одной или несколькими фазами. Все большее применение находят монокристаллы, обладающие часто такими св-вами, к-рых нет у поликристаллов (повышенная деформируемость, пластичность и др.). В процессе деформирования почти все металлы ведут себя как упругое тело, подчиняющееся закону Гука, а после того как напряжение достигнет предела текучести и далее до разрушения деформируются пластически. Металлические конструкционные материалы, к к-рым предъявляются лишь требования относительно прочности и обрабатываемости, в зависимости от диапазона рабочих т-р подразделяют на низкотемпературные (криогенные материалы), средние- и высокотемпературные. К среднетемпературным относятся сплавы на основе черных и цветных металлов — сталь, чугун, алюминия сплавы, бериллия сплавы, бронза, латунь и др. Если необходима повышенная хим. стойкость, применяют коррозионностойкие материалы, различные защитные покрытия (см. также Химически стойкие материалы). Для эксплуатации при высоких т-рах используют жаростойкие материалы и жаропрочные материалы. Жаростойкость повышается нанесением высокотемпературных защитных покрытий, силицированием, борированием, оксидированием и др. Иногда необходимые св-ва получают созданием биметаллических материалов и термометаллических материалов. На основе металлических Н. м. создают материалы со спец. физическими св-ми: электропроводные материалы, сверхпроводящие материалы, магнитные материалы (ферромагнитные материалы), немагнитные материалы, магнитострикционные материалы, фрикционные материалы, антифрикционные материалы, термо-



Металлические Н. м. обычно применяются в компактном, испорченном состоянии. Для изготовления фильтров и антифрикционных материалов применяют пористые материалы. Металлоподобные Н. м. характеризуются, как и металлы, отрицательным температурным коэфф. электропроводности, высокой твердостью, однако они хрупки при низких т-рах. К ним относятся соединения металлов с неметаллами, напр. карбиды и нитриды циркония и титана и др. тугоплавкие соединения, а также нек-рые соединения металлов между собой (интерметаллиды). Некоторые из них обладают высокими температурами плавления, большой прочностью при статических нагрузках, особенно при сжатии, высокой микро- и макротвердостью, что используется для создания сверхтвердых материалов и твердых сплавов, жаропрочных и термоэлектрических материалов и др. Большинство из них легко окисляются кислородом воздуха при повышенных т-рах. Нек-рые металлоподобные и интерметаллические соединения (напр.,  $\text{NbSn}$ ,  $\text{V}_3\text{Sn}$ ) обладают «высокотемпературной» сверхпроводимостью с т-рой перехода в сверхпроводящее состояние выше 15 К. К неметаллическим Н. м. относятся как хим. элементы, так и различные соединения, в т. ч. многие соединения металлов с неметаллами. При обычных т-рах концентрация свободных электронов носителей тока в них, а следовательно, и электропроводность значительно ниже, чем у металлических материалов. С ростом т-ры электропроводность неметаллических Н. м., как правило, увеличивается. Большая часть неметаллических Н. м., используемых в качестве конструктивных, относится к строительным материалам, где преобладающее место занимают материалы на основе двуокиси кремния и окислов алюминия, кальция, магния, натрия и калия, составляющих обширный класс силикатов. Как правило, в этих материалах содержится примесь окислов железа (от долей процента до 10—15%). К силикатным относятся как встречающиеся в природе грунтовые ма-

териалы и каменные природные материалы, так и материалы, полученные соответствующей переработкой природных сырьевых материалов: керамические материалы, силикатный кирпич, черепица, майолика, фарфор, фаянс, ситаллы, цементы и бетоны. Эти материалы в основном состоят из кристаллических фаз. Аморфная стеклофаза служит основой стекол различного рода: строительного, тарного, медицинского, оптического, хрусталя, глазури, эмалей и др. Неметаллические Н. м. с повышенными т-рами плавления применяют в качестве высокотемпературных материалов. Это — огнеупорные материалы, днаса, шамот, высокоогнеупорные материалы на основе тугоплавких окислов (корунд, окись магния, циркония, гафния), карборундовые материалы, нитриды бора, алюминия и кремния, углеграфитовые материалы, углеродистые материалы, слонокристаллические материалы и т. п. Особые электрофиз. св-ва неметаллических Н. м. используют, применяя их в качестве полупроводниковых материалов (прим. в виде монокристаллов). К ним относятся как элементы (кремний, германий, углерод в виде алмаза, селен и др.), так и соединения металлов с неметаллами, напр. арсениды, антимониды, фосфиды, окислы, сульфиды и соединения неметаллов. Нек-рые полупроводниковые материалы применяют в аморфном состоянии (напр., халькогенидные и окисные полупроводниковые стекла). Высокоомные неметаллические Н. м. с широкой запрещенной зоной и низкой концентрацией носителей тока служат в качестве электроизоляционных материалов. Особые диэлектрические св-ва некоторых из них используют при создании сегнетоэлектрических материалов; пьезоэлектрических материалов, пироэлектрических материалов и радиопрозрачных материалов. Электроизоляционные материалы, обладающие высокой магнитной проницаемостью, применяют в качестве магн. материалов (ферромагнитных материалов, магнитодиэлектрических материалов). Нек-рые неметаллические оп-

*тические материалы* изменяют свои оптические св-ва под внешним воздействием. На их основе созданы *электрооптические материалы* и *магнитооптические материалы*, применяемые вместе с полупроводниковыми материалами как *оптоэлектронные материалы*. Неметаллические Н. м. с повышенной пористостью, благодаря низкой теплопроводности, используют в качестве *теплоизоляционных материалов*. К ним же относятся *пенокерамические материалы*. Композиционные Н. м., отличающиеся улучшенными прочностными низко- и высокотемпературными свойствами, создают на основе как металлических Н. м., армированных неметаллическими в виде изометрических пластинчатых или игольчатых монокристаллов, так и неметаллических Н. м., армированных металлическими волокнами (см. *Армированные материалы*, *Армирующие материалы*, *Дисперсноупрочненные материалы*, *Композиционные материалы*, *Металлостеклянные материалы*, *Керамико-металлические материалы*, *Минералокерамические материалы*). Некоторые материалы со спец. физико-химическими св-вами создают и из металлических, и из неметаллических Н. м. Это — *автомобильные материалы*, *термоэлектрические материалы*, материалы с заданной пористостью (*молекулярных сит материалы*, *пенистые материалы*), материалы, подвергающиеся понижению излучению (*поглощающие излучение материалы*, *радиационностойкие материалы*, *радиоактивные материалы*), *радиопоглощающие материалы*, материалы, эксплуатируемые при низких давлениях (*электровакуумные материалы*, *геттеры*), *электротермические материалы*, коррозионностойкие и кислотостойкие материалы, щелочестойкие материалы и др. Изделия из металлических Н. м. изготавливают литьем с использованием *литейных материалов*, прокаткой, ковкой, штампованием, экструзией, реже — спеканием спрессованных металлических порошков (см. также *Спеченные материалы*). Пористость

спеченных (металлокерамических) изделий иногда понижают пропиткой менее тугоплавкими металлами. Необходимую структуру получают путем закалки, отпуска, отжига, нормализации и др. видов обработки металлов. Сложные изделия выполняют различными методами сварки с использованием *сварочных материалов* и пайки спец. припоями. Для восстановления изношенной поверхности изделий или их упрочнения применяют *наплавочные материалы*. Изделия из неметаллических Н. м. изготавливают в основном керамическими методами. Различные монокристаллы, стеклянные изделия, *пирбургические материалы* получают из расплавов. Большинство металлических Н. м. обрабатывают точением, сверлением, протяжкой, экструзией, фрезерованием, а также шлифованием и полированием с использованием *абразивных материалов*, изготавливаемых в основном из неметаллических Н. м. Почти все неметаллические Н. м. хрупки и тверды, поэтому их обрабатывают инструментом из алмаза и других сверхтвердых материалов, абразивными материалами с использованием ультразвука, лазерным лучом.

Наряду с пайкой неметаллические Н. м. соединяют друг с другом и с металлическими Н. м. диффузионной сваркой и *вяжущими материалами* и клеями. Создание долговечных, экономичных, эффективно действующих машин, устройств, приборов или предметов быта возможно лишь при оптимальном учете всех св-в материалов, возможных их изменений. См. также *Неорганический клей*, *Пироматериалы*.

*Лит.:* Материалы в машиностроении. Справочник, т. 1—5. М., 1967—69; Андреев Н. Х., Малахов А. И., Фурфачев Л. С. Новые материалы в технике. М., 1968. С. Г. Тресвятский.

**НЕОРГАНИЧЕСКИЙ КЛЕЙ** — клей из природных или синтетических неорганических соединений. К Н. к. относятся клеи на основе силикатов натрия и калия (см. *Растворимое стекло*); клеи на основе свинцово-силикатных стекол, содержащих окислы натрия и титана; *клеи-фриты*; клеи на основе металлов и их окислов; алюмо-, хромо- и алюмохромофосфатные связки (см. *Вяжущие*

материалы (фосфаты); коллоидный цементный клей. Клеи-фритты содержат *ролевой шпат, буру, кальцинированную соду, селитру, углекислый барий* и др. Для их приготовления используют 2%-ный коллоидный раствор *диоксида кремния*. Склеивание клеями-фриттами заключается в нанесении их на материал, подсушивании на воздухе и термической обработке соединенных поверхностей при т-ре 954° С и давлении 3,5 кгс/см<sup>2</sup> в течение 20 мин. Клеи на основе металлов и их окислов, напр. клей, состоящий из стекловидной смеси (45%) и меди (55%), способны к экзотермической реакции при термической обработке шва. Соединения на основе этих клеев по прочности не уступают паяным. Коллоидный цементный клей содержит *портланд-цемент* с малыми добавками поверхностно-активного пластификатора (напр., типа ССБ). Его получают вибрационной обработкой вязких структурированных паст с незначительным содержанием воды. При этом создается высокая концентрация частиц твердой фазы в дисперсионной среде. Прочность соединения зависит от адгезии клея, когезии клеевой пленки и, как правило, повышается с уменьшением ее толщины. Оптимальная толщина клеевой пленки большинства Н. к. составляет 0,05—0,25 мм. С помощью Н. к. соединяют металлы, керамику, бетонные и железобетонные конструкции и др.

Лит.: Кардашов Д. А. Синтетические клеи. М., 1965; Урьев Н. Б., Михайлов Н. В. Коллоидный цементный клей и его применение в строительстве. М., 1967; Эпштейн Г. Склеивание металлов. Пер. с англ. М., 1956. Е. П. Мухачук.

**НЕОРГАНИЧЕСКОЕ СТЕКЛО** — см. Стекло неорганическое.

**НЕПТУНИЙ** (Neptunium; от назв. планеты Нептун), Np — искусственно полученный радиоактивный хим. элемент; ат. н. 93, ат. м. 237,0482; относится к *актиноидам*. Серебристо-белый металл. В соединениях проявляет степени окисления от +3 до +7. Стабильных изотопов не имеет. Наиболее долгоживущий — изотоп <sup>237</sup>Np (альфа-излучатель) с периодом полураспада 2,14 · 10<sup>6</sup> лет. Для исследовательских целей используют бета-радиоактивный изотоп <sup>239</sup>Np с периодом полураспада 2,3 дня. Впервые Н.

выделили (1940) амер. ученые Э.-М. Макмиллан и Ф.-Х. Эйблсон. Известны альфа-, бета- и гамма-модификации. Альфа-нептуний устойчив ниже т-ры 280° С, кристаллическая решетка — ромбическая с периодами  $a = 4,73 \text{ \AA}$ ,  $b = 4,90 \text{ \AA}$ ,  $c = 3,67 \text{ \AA}$ ; плотность 20,45 г/см<sup>3</sup>; коэфф. термического расширения  $2,75 \cdot 10^{-5} \text{ град}^{-1}$ . Бета-нептуний устойчив при т-ре 280—577° С, кристаллическая решетка — тетрагональная с периодами  $a = 4,90 \text{ \AA}$  и  $c = 3,39 \text{ \AA}$ ; плотность (т-ра 313° С) 19,46 г/см<sup>3</sup>; коэфф. термического расширения (т-ра 600° С)  $4,1 \cdot 10^{-5} \text{ град}^{-1}$ . Гамма-нептуний устойчив выше т-ры 577° С, кристаллическая решетка — кубическая объемноцентрированная с периодом  $a = 3,53 \text{ \AA}$ ; плотность (т-ра 600° С) 18,0 г/см<sup>3</sup>. Н. — довольно хрупкий и твердый металл;  $t_{\text{пл}} 637^\circ \text{C}$ ;  $t_{\text{кип}} 3900^\circ \text{C}$ ; удельное электрическое сопротивление (т-ра 8—4,2 К) 3,55 мком·см. Н. не становится сверхпроводником даже при т-ре 0,41 К. Металлический Н. парамагнитен. Легко образует сплавы с плутонием и ураном; заметно растворим в жидком кадмии. Получены сплавы Н. с алюминием, бериллием, марганцем, металлами семейства железа и платины. Н. легко вступает в реакции с водородом, кислородом, азотом, серой и др. элементами, образуя, в зависимости от условий, соединения разного состава. При комнатной т-ре реакции с кислородом и азотом протекают очень медленно. В соляной кислоте Н. растворяется полностью лишь при наличии фторосиликат-ионов. Металлический Н. получают восстановлением фторида NpF<sub>4</sub> кальцием при нагревании в инертной среде. Н. получается как побочный продукт при выделениях плутония из облученного ядерного горючего. Изотоп <sup>237</sup>Np образуется в ядерных реакторах, его используют для получения изотопа <sup>238</sup>Pu, к-рый применяют в космических исследованиях и микроэнергетике.

Лит.: Михайлов В. А. Аналитическая химия нептуния. М., 1971; Актиниды. Пер. с англ. М., 1953; С и б о р г Г.,

К а д д.и. Химия антидных элементов. Пер. с англ. М., 1960.

М. П. Мефодеев, В. И. Спицын.

**ПЕРЖАВЕЮЩАЯ СТАЛЬ** -- сталь, стойкая против ржавления (коррозии) в условиях воздействия атмос-

феры и слабоагрессивных сред. Изготавливается с начала 20 в. Содержит более 11% Cr. На воздухе сохраняет светлый металлический блеск. Различают Н. с. хромистые (легированные только хромом), хромоникелевые и хромоникельмарганцевые (легированные, помимо хрома, никелем и

Таблица 1. Химический состав и свойства пержавеющих (хромистых ферритных, мартенситных и мартенситоферритных) сталей

Марка (заводская марка) стали	Содержание элементов, %					$\sigma_B$ , кгс/мм <sup>2</sup>	$\sigma_{1,2}$ , кгс/мм <sup>2</sup>	$\delta$ , %	$\varphi$ , %	$\alpha_H$ , кгс/см <sup>2</sup> × 10 <sup>3</sup>
	C	Si	Mn	Cr	Прочие					
		не более								
0X13 (ЭП96)	≤0,05	0,6	0,6	11,0—13,0	—	60	42	20	60	10
1X13 (ЭЖ1)	0,09—0,15	0,6	0,6	12,0—14,0	—	60	42	20	60	9
2X13 (ЭЖ2)	0,16—0,24	0,6	0,6	12,0—14,0	—	66	45	16	55	8
3X13 (ЭЖ3)	0,25—0,34	0,6	0,6	12,0—14,0	—	—	—	—	—	—
4X13 (ЭЖ4)	0,35—0,44	0,6	0,6	12,0—14,0	—	—	—	—	—	—
1X13H3	0,08—0,15	0,6	0,6	12,5—14,5	2,20—3,00 Ni	70	60	25	60	6
1X17H2 (ЭП268)	0,11—0,17	0,8	0,8	16,0—18,0	1,50—2,50 Ni	110	85	10	30	5
2X17H2	0,22—0,28	0,8	0,8	16,0—18,0	1,50—2,50 Ni	150	125	7	—	3
X14 (ЭИ241)	≤0,15	0,7	0,7	13,0—15,0	—	—	—	—	—	—
X17 (ЭЖ17)	≤0,12	0,8	0,7	16,0—18,0	—	40	25	20	50	—
0X17T (ЭИ645)	≤0,03	0,8	0,7	16,0—18,0	(5C—0,8) Ti	50	30	20	45	—
X25T (ЭП439)	≤0,15	1,0	0,8	24,0—27,0	(5C—0,8) Ti	45	30	20	45	—
X28 (ЭЖ27, ЭИ349)	≤0,15	1,0	0,8	27,0—30,0	—	45	30	20	45	—
X28AN (ЭП657)	≤0,15	1,0	1,5	25,0—28,0	1,00—1,70 Ti	—	—	—	—	—
9X18 (X18, ЭИ229)	0,90—1,00	0,8	0,7	17,0—19,0	—	—	—	—	—	—

Примечания: 1. Содержание серы и фосфора в той или иной стали, кроме марки X14(ЭИ241), составляет соответственно ≤0,025 и ≤0,030%. 2. В стали X14 (ЭИ241) содержится 0,2—0,4% S. 3. Твердость стали марок 3X13 (ЭЖ3), 4X13(ЭЖ4) и 9X18 (X18, ЭИ229) составляет соответственно 48; 50 и 55 HRC.

Таблица 2. Химический состав и свойства нержавеющей (хромоникелевых и аустенитоферритных) сталей

Марка (заводская марка) стали	Содержание элементов, %					
	С, не более	Si	Mn	Cr	Ni	Прочие
00X18H10 (ЭП842)	0,04	0,8	1,0—2,0	17,0—19,0	9,0—11,0	—
0X18H10 (0X18H8, ЭЯ0)	0,08	0,8	1,0—2,0	17,0—19,0	9,0—11,0	—
X18H9 (1X18H9, ЭЯ1)	0,12	0,8	1,0—2,0	17,0—19,0	8,0—10,0	—
0X18H12T	0,08	0,8	1,0—2,0	17,0—19,0	11,0—13,0	Ti = (5C—0,6)
X18H12T	0,12	0,8	1,0—2,0	17,0—19,0	11,0—13,0	Ti = (C—0,02) × 5—0,7
0X18H12B (X18H11B, ЭИ402)	0,08	0,8	1,0—2,0	17,0—19,0	11,0—13,0	Nb = 8C—1,2
X17H13M3T (ЭП432, X18H12M3T)	0,10	0,8	1,0—2,0	16,0—18,0	12,0—14,0	0,3—0,6 Ti; 3,0—4,0 Mo
1X21H5T (ЭП811)	0,09—0,14	0,80	0,80	20,0—22,0	5,0—6,0	0,25—0,50 Ti
2X13H4T9 (ЭИ100)	0,15—0,30	0,8	8,0—10,0	12,0—14,0	3,7—4,7	—
X14Г14H3T (ЭИ711)	0,10	0,8	13,0—15,0	13,0—15,0	2,5—3,5	Ti = (C—0,02) × 5—0,6

марганцем). Хромистые Н. с. (табл. 1) подразделяют на ферритные (см. *Феррит*), полуферритные, мартенситные (см. *Мартенсит*) и мартенситоферритные. Стали с ферритной и полуферритной структурой отличаются средними значениями *прочности и пластичности*, иногда склонны к хладноломкости (см. *Хладостойкость*) и росту зерна при перегреве (см. *Перегрев металла*). Свариваемость таких сталей, как правило, ограниченная. В низко- и среднеуглеродистых хромистых сталях мартенситного класса после *закалки и отпуска* сочетаются повышенная или высокая прочность с достаточной пластичностью, а высокоуглеродистые хромистые стали характеризуются очень высокой *твердостью* и прочностью при пониженной пластичности (достаточной все же для требуемого срока эксплуатации). Из хромистых Н. с. изготавливают детали печного оборудования и элементы нагревательных электр. печей. Хромоникелевые и хромоникельмарганцевые Н. с. подразделяют на стали с аустенитной (см. *Аустенит*), аустенитоферритной, аустенитомартенситной и аустенитокарбидной структурой. Стали с аустенитной структурой отличаются умеренной прочностью и высокими пластическими св-вами (табл. 2). Они стойки в условиях нейтрального облучения, хорошо свариваются, коррозионностойки в термически обработанном на аустенит

состоянии. Замедленное охлаждение при термической обработке или сварке стали (если содержание углерода повышено, а ниобий или титан не содержится) способствует резкому понижению *коррозионной стойкости* вследствие выделения карбидов по границам зерен и появлению склонности к межкристаллитному разрушению. Стали прочны и пластичны в условиях глубокого холода (при криогенной т-ре). Их св-ва улучшают нагартовкой в холодном состоянии. Стали с аустенитной структурой, дополнительно легированные молибденом, вольфрамом, ниобием и др. хим. элементами, обладают при высокой т-ре повышенными *жаропрочностью, сопротивлением ползучести, длительной прочностью, релаксационной стойкостью* (см. *Релаксация*). Их используют для произ-ва деталей аппаратов и изделий, эксплуатируемых при высокой т-ре под давлением. Коррозионная стойкость Н. с. зависит от хим. состава, структуры, технологии обработки и состава агрессивных сред. Чем выше содержание хрома в стали, тем выше сопротивление коррозии (см. *Коррозия металлов*) в атмосфере и в агрессивных средах. Если хрома содержится более 11%, стали становятся нержавеющими, если более 17% — коррозионностойкими в окислительных и др. средах, в частности в азотной к-те различной концентрации (до 50%). Высокой коррозионной стойкости способствуют однородность металла, хорошее состояние поверхности, отсутствие склонности к разрушению *межкристаллитной коррозией*, чрезмерно высоких напряжений, вызывающих растрескивание металла и сварных соединений во многих агрессивных средах, особенно в средах, содержащих *хлориды*. В восстановительных средах (соляной, серной, плавиковой, фосфорной к-тах и их смесях) хромистые и хромоникелевые Н. с. недостаточно стойки. В таких средах, при определенных концентрациях к-т и т-ре, наиболее стойки сложнолегированные стали с более высоким содержанием никеля, кремния, меди и молибдена в различных сочетаниях. Марки и хим. состав

**хромоникельмарганцевых аустенитных и**

$\sigma_B$ , кгс/мм <sup>2</sup>	$\delta_{0,2}$ , кгс/мм <sup>2</sup>	$\delta_5$ , %		$\varphi$ , %	$\sigma_{НТ}$ , кгс/мм <sup>2</sup> $\times 10^{-3}$	НВ
		не	менее			
50	20	50	60	20	130	
50	20	50	60	20	130	
52	20	—	50	15	180	
50	20	40	55	15	130—180	
50	20	40	55	15	130—180	
—	22	—	50	—	130—190	
52	23	—	—	—	—	
70	40	20	—	5	180—230	
70	25	40	50	8	220	
65	23	—	—	10	—	

Н. с. приведены в ГОСТах 5632—1961 и 5632—1972.

Лит.: Химушин Ф. Ф. Нержавеющие стали. М., 1967; Материалы в машиностроении. Справочник, т. 3. М., 1968; Бабков А. А., Приданцев М. В. Коррозионностойкие стали и сплавы. М., 1971. Ф. Ф. Химушин.

**НЕУПРУГОСТЬ** — отклонение поведения материала от поведения совершенно упругого тела. Характеризуется запаздыванием упругой деформации относительно напряжения, что графически (при нагрузке-разгрузке) изображается петлей гистерезиса вместо прямой (у упругого тела). Обычно Н. связывают с физ. процессами (в твердых телах), при исследовании которых величина *внутреннего трения* не зависит от амплитуды напряжения. К таким процессам относятся *релаксация напряжений* по границам зерен, диффузия между зернами *поликристалла*, упорядочение, вызванное напряжениями, термоупругие эффекты и др. Гистерезис, обусловленный Н., проявляется при весьма малых напряжениях, зависит от скорости изменения нагрузки и не зависит от амплитуды напряжения. Если напряжения, возникающие в исследуемом материале, изменяются достаточно медленно, площадь петли гистерезиса равна нулю. Функциональная связь деформации и напряжения в этом случае описывается

уравнением  $\sigma = \alpha \varepsilon + \beta \frac{d\varepsilon}{dt}$ , где  $\sigma$  — напряжение;  $\alpha$  и  $\beta$  — коэфф.;  $\varepsilon$  — деформация;  $t$  — время. Н. сложно зависит от структурных особенностей материала, частоты нагружения (рис.) и т-ры. При высоких напряжениях петля гистерезиса в материалах обусловлена процессами (в первую очередь пластического деформирования), для которых величина внутреннего трения зависит от амплитуды напряжения. Н. определяется теми же методами и характеризуется теми же величинами, которые используют для оценки внутреннего трения. Чаще всего о Н. судят по интенсивности уменьшения амплитуды свободных затухающих колебаний. Иногда термин «неупругость» употребляют в более широком смысле, в частности для определения свойств, приводя-

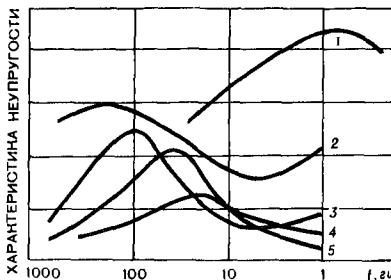
щих к возникновению петель гистерезиса при циклическом нагружении и более высоким напряжениям. Исследование Н. используют для изучения внутренних процессов в металлах и сплавах, для создания сплавов с заданными свойствами.

Лит.: Постников В. С. Внутреннее трение в металлах. М., 1974; Упругость и неупругость металлов. Пер. с англ. М., 1954; Новик А. С. Внутреннее трение в металлах. В кн.: Успехи физики металлов, № 1. Пер. с англ. М., 1956.

В. Т. Троценко.

**НЕФЕЛИН** (от греч. νεφέλη — облако),  $\text{Na}_3\text{K}[\text{AlSiO}_4]_4$  — минерал класса *силикатов*. Хим. состав (%):  $\text{Na}_2\text{O}$  — 15,10;  $\text{K}_2\text{O}$  — 7,70;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  — 33,20;  $\text{SiO}_2$  — 44,00. В природных минералах часто наблюдается избыток  $\text{SiO}_2$  (1—5%) по сравнению с ф-лой, избыток  $\text{K}_2\text{O}$  (до 12,2% во вкрапленниках некоторых эффузивных пород) или избыток  $\text{Na}_2\text{O}$ . Примеси: стронций (0,0n)%, галлий (0,0n — 0,00n)%, бериллий (0,000n)%. Структура каркасная, сингония гексагональная, класс симметрии гексагонально-пирамидальный. Составы более калиевые, чем формульные, при понижении т-ры претерпевают распад, критическая точка сольвуса  $1070^\circ\text{C}$ , у природных систем примерно на  $200^\circ\text{C}$  ниже. Обычно зернистые и массивные агрегаты, реже — кристаллы линкоидального и призматического габитуса. Размеры кристаллов — от микроскопических до метра (в нефелиновых пегматитах). Слайность по (0001) и (10 $\bar{1}$ 0) несовершенная (см. *Слайность минералов*). Плотность 2,60 г/см<sup>3</sup>. Твердость 5,5—6, твердость вдавливания обнаруживает *анизотропию*,  $H_{\text{ср}} =$

Зависимость характеристики неупругости от частоты нагружения: 1 — стекло; 2 — серебро; 3 — алюминий; 4 — сталь; 5 — латунь.



750 кгс/мм<sup>2</sup>. Чистые разности бесцветны. Минерал часто бывает окрашен тонкой (неструктурной) примесью посторонних минералов: примесью *канкринита* — в желтоватый цвет, *эгирина* — в зеленый и др. (см. *Цвет минералов*). Растворяется в соляной к-те, в природе легко выветривается. Оптически одноосный, отрицательный; показатели преломления:  $n_o = 1,541$ ;  $n_e = 1,537$ ;  $n_o - n_e = 0,004$ . Показатели преломления увеличиваются при вхождении в структуру калия, кальция и особенно железа. Повышение дупреломления является следствием упорядочения в размещении атомов алюминия и кремния. Блеск жирный (см. *Блеск минералов*). Распространен в щелочных магматических (глубинных и излившихся) и метасоматических породах, реже встречается в метаморфических комплексах. Т-ра кристаллизации в природе обычно в пределах 600—850° С. Получен при кристаллизации расплавов и стекол системы  $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  и гидротермальным путем в системе  $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ . Н. используют для получения гидрата окиси алюминия, силикагеля, поташа, соды, цемента, в произ-ве керамики, его отходы — для каменного литья (см. *Петрургические материалы*).

Лит.: Пазаренко Е. Н. Курс минералогии. М., 1971; Смольянов Н. А. Практическое руководство по минералогии. М., 1972; Самсонов Н. С. Типоморфизм нефелина. В кн.: Типоморфизм минералов и его практическое значение. М., 1972; Лир У. А., Жауи Р. А., Зусман Дж. Породообразующие минералы, т. 4. Пер. с англ. М., 1966. А. А. Вальтер.

**НЕФЕЛИНОВЫЙ ШЛАМ** (нем. Schlamm — ил, грязь) — шламообразный продукт, содержащий 80—85% *белита*. Н. ш. получают как побочный продукт при переработке *нефелинов* в производстве глинозема, соды и поташа. Нефелин перерабатывают по щелочному методу термической обработкой известково-нефелиновой шихты, получая спек, где глинозем и щелочи находятся в виде растворимых щелочных алюминатов, а кремнезем связан в виде нерастворимого в воде *белита* — двухкальциевого силиката  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  в бета-форме. После гидрохим. обработки спек делится на растворимые алюминаты щелочей, из к-рых получают

глинозем и щелочи, и нерастворимый в воде твердый грунт — Н. ш. Технология переработки нефелиновых пород для производства алюминия впервые разработана в СССР в 30-х гг.

Н. ш. (белитовый) в виде порошка используют в основном как сырьевой компонент в произ-ве портландцементного клинкера. Кроме того, совместным помолом Н. ш. с портландцементным клинкером и гипсом получают нефелиновые цементы марок 200, 300, 400 и 500. Осн. технические требования, предъявляемые к Н. ш. как сырьевому компоненту для произ-ва портландцементного клинкера: т-ра поступающего шлама — не более 70° С, щелочность —  $12,2 \div 12,4$ , содержание щелочей — не более 2,5%, в пересчете на натрий — 2%, влажность — не более 40%. Н. ш. характеризуется: глиноземным модулем — не менее 1,0; кремнеземным модулем — не более 4,8. На нефелиновые цементы распространяются ТУ 21—20—11—73, на Н. ш. — ТУ 48—27—14—3—73.

Лит.: Применение в цементном производстве отхода алюминиевой промышленности — белитового шлама. М., 1956; Судакас Л. Г., Копилевич В. С. Влияние физических факторов на поведение белитового шлама. «Труды Гипроцемента», 1971, в. 38; Окороков С. Д., Судакас Л. Г., Копилевич В. С. Влияние щелочных водорастворимых соединений на поведение белитового шлама. «Труды Гипроцемента», 1971, в. 39; Волконский Б. В. [и др.]. Использование отходов смежных отраслей промышленности для производства цемента. «Труды Гипроцемента», 1972, в. 41. Я. М. Сыркин.

**НИКЕЛЕВАЯ ЛАТУНЬ** — латунь в которой основным легирующим элементом является *никель*. В СССР выплавляют Н. л. марки ЛН65-5 (64—67% Cu, 5—6,5% Ni, остальное — цинк). Н. л. отличается хорошими мех. и технологическими св-вами, высокой *коррозионной стойкостью*, легко поддается обработке давлением в горячем и холодном состоянии. Плотность Н. л. 8,65 г/см<sup>3</sup>, т-ра плавления 960° С, предел прочности на растяжение 30—80 кгс/мм<sup>2</sup>, относительное удлинение равно 60%, *НВ* = 65. Добавка никеля увеличивает растворимость цинка в меди, т. е. расширяет область альфа-латуней. Под влиянием никеля улучшаются

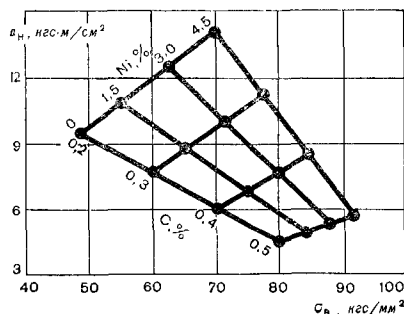
мех. свойства, повышается коррозионная стойкость сплава. Н. л., содержащие алюминий, наз. *купаль-латунями*. Их упрочняют термической обработкой (*закалкой с последующим отпускком*). Сплав такого типа имеет хорошие мех. св-ва, значительную коррозионную стойкость и *кислотостойкость* при высокой т-ре. Выплавляют Н. л. в индукционных печах, и печах типа ЛЯКС, ДМК и др. Полуфабрикаты из Н. л. выпускают в виде листов, лент, полос, прутков, труб и проволоки. Применяют Н. л. в морском судостроении, для изготовления секток бумагоделательных машин и др. деталей, в качестве заменителей некоторых *оловянистых бронз*. Хим. состав Н. л. регламентирует ГОСТ 15527—70.

Лит.: Мальцев М. В. Металлография промышленных цветных металлов и сплавов. М., 1970; Смирягин А. И., Смирягина Н. А., Белова А. В. Промышленные цветные металлы и сплавы. М., 1974. В. В. Назарцев.

**НИКЕЛЕВАЯ СТАЛЬ** — сталь, легированная никелем. Используется с 80-х гг. 19 в. Различают Н. с., легированную только никелем, и сложнолегированную Н. с., в к-рую, помимо никеля, добавляют хром, молибден, вольфрам и др. хим. элементы. Никель значительно увеличивает *прокаливаемость* и уменьшает критическую скорость *закалки*, что дает возможность глубоко прокаливать изделия больших размеров, а также использовать для закалки, уменьшая закалочные напряжения, более мягкие среды, чем для *углеродистой стали*. Никель повышает также способность стали к *улучшению* (даже при больших сечениях изделий) и уменьшает чувствительность к перегреву (см. *Перегрев металла*), что очень важно для *конструкционных сталей*. Однако стали, содержащие более 4% Ni, склонны к образованию *трещин* при охлаждении, особенно в литом состоянии. У цементуемых Н. с. переход от цементованного слоя к непауглеродженной сердцевине более плавный, чем у углеродистых. Скорость *цементации* этих сталей практически одинакова, но содержание углерода в поверхностном слое Н. с.

меньше, чем у грубая цементитная сетка встречается очень редко. При длительных выдержках никель препятствует укрупнению зерна в цементованном слое. Н. с., содержащие 0,5—1,0% Ni, отличаются повышенной *коррозионной стойкостью* при длительных выдержках в воде (в т. ч. и морской), в разбавленных солях и к-тах. Стали, содержащие 5—7% Ni, коррозионно-стойки в щелочах. При введении в железоуглеродистый сплав до 30% Ni снижается *теплопроводность*, повышаются *теплоемкость* и температурный коэфф. линейного расширения. При большем содержании никеля теплопроводность увеличивается, а теплоемкость и температурный коэфф. линейного расширения уменьшаются. Если в углеродистой стали содержится 30% Ni, *электропроводность* минимальна, а магн. насыщение близко к нулю. Н. с. отличается от углеродистой стали более высокой вязкостью (рис.) при одинаковой *прочности*. Если никель содержится более 20%, наблюдается увеличение *пластичности* при некотором уменьшении прочности. Св-ва Н. с. в поперечном сечении такие же, как в продольном. Улучшают их термообработкой. Сталь марки 21Н5А (0,18—0,25% C; 0,3—0,62% Mn; 0,17—0,37% Si; не более 0,03% S; 0,03% P; 0,3% Cr и 4,5—5,0% Ni) закаливают в масле при т-ре  $780 \pm 20^\circ \text{C}$  и отпускают при т-ре 150—170° C, охлаждая на воздухе. После такой термообработки предел прочности на растяжение составляет 120 кгс/мм<sup>2</sup>, предел текучести 95 кгс/мм<sup>2</sup>, удлине-

Зависимость прочности и ударной вязкости никелевой стали от содержания углерода и никеля.





ние 9%, сужение 240%, ударная вязкость 5 кгс · м/см<sup>2</sup>, твердость 380—440 НВ. Из стали марки 21Н5А

изготавливают канатные, холоднотянутые и кованые прутки. Сталь марок 0Н6 и 0Н9 содержат до 0,06% С; 0,45—0,60% Мп; 0,17—0,37% Si и соответственно 6,5—7,0 и 8,5—9,5% Ni. Сталь марки 0Н6 используют после двойной нормализации (950 ± 10 и 820 ± 10° С) и отпуска при 580—600° С в течение 2,5—3 ч, охлаждая на воздухе, или после закалки при температуре 820 ± 10° С в воде и отпуска при т-ре 580—600° С в течение 2,5—3 ч, также охлаждая на воздухе. Сталь марки 0Н9 используют только после двойной нормализации (т-ры 900 ± 10 и 790 ± 10° С) и отпуска при т-ре 550—580° С в течение 2,5—3 ч, охлаждая на воздухе. Прочность и пластичность стали марки 0Н9 при т-рах 20 и —196° С выше, чем стали марки 0Н6 (табл.). Из стали марок 0Н6 и 0Н9 изготавливают изделия, эксплуатируемые под давлением при т-ре —196° С. Сложнолегированные Н. с. используют в качестве конструкционных и инструментальных сталей, а также сталей с особыми физическими и химическими св-вами.

Конструкц. хромоникелевая сталь (марок 20ХН, 45НХ и 12 ХНЗА) отличается высокой твердостью, прочностью и ударной вязкостью. В инструментальных хромоникелевых сталях (марок 5ХНМ и 5ХНВ) никель уменьшает критическую скорость охлаждения, увеличивая прокаливаемость, а хром, как карбидообразующий элемент, повышает износостойкость. Для устранения от-

пусковой хрупкости в эти стали обычно вводят молибден (0,4%) и вольфрам (до 1%). Жаропрочные и коррозионностойкие хромоникелевые стали (марок 12Х18Н9Т, 10Х17Н13МЗТ и 03Х16Н15МЗБ) дополнительно легируют титаном, молибденом, ниобием и бором. Из сложнолегированных Н. с. изготавливают арматуру печей, трубы, сопловые лопатки, муфелы и др. изделия. Марки и хим. состав сталей марок 21Н5А, 0Н6 и 0Н9 приведены соответственно в ТУ 14—1—121—71 и МТУ 1—854—70.

Лит.: Конторович П. Е. Термическая обработка стали и чугуна. М., 1950; Вязников Н. Ф. Легированная сталь. М., 1963; Месский В. С. Основы легирования стали. М., 1964; Геллер Ю. А. Инструментальные стали. М., 1975; Гудремон Э. Спектральные стали, т. 1. Пер. с нем. М., 1966.

И. Г. Курдюмова.

**НИКЕЛЕВЫЙ ПОРОШОК** — мелкие частицы никеля неправильной или сферической формы. Различают порошок карбонильный, электролитический и распыленный (табл. с. 60). Карбонильный порошок получают термическим разложением паров тетракарбонила никеля по схеме  $\text{NiCO}_4 = \text{Ni} + 4\text{CO}$  в свободном объеме аппарата при атмосферном давлении и т-ре 200—280° С (иногда при наличии примесей, снижающих содержание аммиака углерода). Размер частиц зависит гл. обр. от условий получения порошка, характера их агрегаций. Средний размер частиц 2—4 мкм, форма частиц неправильная. Могут быть получены порошки со средним размером частиц 0,1 мкм и ниже,

Термическая обработка и свойства никелевых сталей

Марка стали	Термическая обработка	$\sigma_{\text{В}}$ , кгс/мм <sup>2</sup>		$\sigma_{\text{Т}}$ , кгс/мм <sup>2</sup>		$\sigma_{\text{с}}$ , %		$\varphi$ , %		$\alpha_{\text{н}}$ , кгс × × м/см <sup>2</sup>	
		20° С	—196° С	20° С	—196° С	20° С	—196° С	20° С	—196° С	20° С	—196° С
0Н6	Двойная нормализация и отпуск	60	90	45	75	25	24	70	65	15	8
	Закалка и отпуск	55	85	40	65	25	22	70	60	12	5
0Н9	Двойная нормализация и отпуск	60	100	48	85	30	26	75	60	18	10

а также ватообразные агрегаты, образованные из частиц размером 0,5—2  $\mu\text{м}$ . С помощью дополнительной сепарации возможно получение порошка с размером частиц от 10 до 100  $\mu\text{м}$ . Вторичная термообработка в среде водорода позволяет существенно изменять форму и размеры частиц, а также резко снижать содержание углерода. Получение электролитического порошка заключается в восстановлении ионов никеля в режиме диффузионной кинетики, т. е. при плотности тока, превышающей предельное значение. В процессе электролиза на катоде образуется дисперсный порошок, состоящий из частиц неправильной формы. Средний размер частиц 30—50  $\mu\text{м}$ . Высокодисперсный порошок образуется, если плотность тока достаточна для активного выделения водорода на катоде, чему способствуют увеличение напряжения между электродами, уменьшение размера катода, сближение катода и анода, повышение  $t$ -ры, разбавление и повышение кислотности электролита. С катода порошок самопроизвольно сыпается на дно электролизера, откуда и извлекается в виде готового продукта. Для получения порошка применяют электролиты: аммиачный

( $\text{NiCl}_2 - 40 \text{ г/л}$ ;  $\text{NH}_4\text{OH} - 25\%$ ) с плотностью тока 1500  $\text{а/м}^2$ ; хлористый ( $\text{NiCl}_2 - 120 \text{ г/л}$ ;  $\text{NH}_4\text{Cl} - 100 \text{ г/л}$ ;  $\text{NaCl} - 50 \text{ г/л}$ ;  $\text{NH}_4\text{OH} - \text{до pH} = 65$ ) с плотностью тока 3—4 тыс.  $\text{а/м}^2$ ; сульфатхлоридный ( $\text{NiSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O} - 75 \text{ г/л}$ ;  $\text{NH}_4\text{Cl} - 40 \text{ г/л}$ ;  $\text{NaCl} - 75 \text{ г/л}$ ;  $\text{NH}_4\text{OH} - \text{до pH} = 7$ ) с плотностью тока 1—5 тыс.  $\text{а/м}^2$ . Предпочтительен сульфатхлоридный электролит. Распыленный порошок получают распылением струи жидкого никеля сжатым газом и охлаждением образовавшихся частиц водой. Средний размер частиц 40—80  $\mu\text{м}$ , форма частиц сферическая. Возможно также получение Н. п. методом восстановления, заключающемся в прокаливании гидрата закиси никеля  $\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot (x) \text{H}_2\text{O}$  до закиси никеля, восстановлении закиси никеля  $\text{NiO}$  водородом (коксом, древесным углем) при  $t$ -ре 570—750° С с последующим измельчением образующегося никелевого спека. Порошок, полученный методом восстановления, содержит от 2 до 3,5% примесей. Размер частиц от 30 до 200  $\mu\text{м}$ . Н. п. применяют в металлургии — для производства спец. сплавов и сталей (напр., жаропрочных), в порошковой металлургии — для изготовления электродов аккумуляторов, топливных элементов, пористых фильтров, никелевых трубок, полос, прутков, лент и др. изделий,

#### Химический состав никелевых порошков

Марка порошка	Содержание элементов, %										
	Ni	Co	C	O	Cu	Fe	Si	S	Mn	Mg	Pb
Карбонильные порошки											
ПНК-1	99,7	0,01	0,3	—	0,01	0,002	0,001	0,001	0,001	0,001	0,0003
ПНК-2	99,5	0,01	0,5	—	0,03	0,01	0,003	0,003	0,001	0,001	0,001
—	—	0,01	0,1	0,1	0,01	0,01	0,001	0,001	0,0001	0,001	0,0003
Электролитические порошки											
ПНЭ-1	99,5	0,5	0,02	0,1	0,08	0,20	0,03	0,008	—	—	—
ПНЭ-2	99,3	0,5	0,04	0,1	0,08	0,25	0,04	0,02	—	—	—
ПНЭ-3	99,5	0,5	0,02	0,1	0,08	0,20	0,03	0,01	—	—	—
Распыленные порошки											
I	90	0,5	1,5	0,2	0,1	8,0	0,3	—	—	—	—
II	70	0,5	2,0	0,2	0,1	20,0	2,0	0,01	2,5	—	—
III	12	0,5	0,2	0,2	0,01	70,0	1,7	0,01	2,5	—	—

Примечание: Распыленный порошок марки I содержит следы хрома; порошки марок II и III содержат по 2,5% Cr; в порошке марки III содержится 15% Al.

в химии — как реактивный катализаторный никель и др. Карбонильный и электролитический порошком выпускают в соответствии с ГОСТом 9722—61, распыленный порошок — в соответствии с ТУ—ФМ—10—64.

Лит.: Сыркин В. Г. Химия и технология карбонильных материалов. М., 1972; Юрьев Б. П., Привалова А. М., Забелин И. В. Получение порошка кобальта — вольфрам электролизом водных растворов. «Порошковая металлургия», 1973, № 11. В. Г. Сыркин.

**НИКЕЛИРОВАНИЕ** — нанесение на поверхность металлических и неметаллических изделий слоя *никеля*. Никелевые покрытия (толщиной, как правило, от 1—2 до 4—50 мкм) защищают изделия от *коррозии металлов*, повышают их *износостойкость*, придают декоративный вид. Различают Н. электролитическим и хим. способами. При электролитическом Н. покрытия (толщиной 10—25 мкм и более) получают из электролитов с блескообразующими и выравнивающими добавками, придающими изделиям зеркальный блеск (иногда после легкого полирования). Часто поверх никеля наносят достаточно тонкий слой (~ 0,25 мкм) хрома (более стойкого в воздухе, чем никель).

Никель обычно осаждают из слабокислых электролитов (при большом избытке кислоты на изделиях выделяется только водород). Многие современные электролиты представляют собой разновидность электролита, состоявшего в первоначальном варианте из сульфата никеля (источника ионов никеля, разряжающихся на покрываемых изделиях — катодах), ионов хлора (чаще всего в виде хлористого никеля) и борной кислоты (буферирующей электролит от резких скачков водородного показателя при добавлении кислоты). Процесс Н. чувствителен к т-ре, кислотности (рН) электролита и плотности тока. При т-ре 25° С, рН = 2 и плотности тока 0,5 а/дм<sup>2</sup> выход никеля по току менее 20%. Если плотность тока 8 а/дм<sup>2</sup>, выход по току повышается до 90%. При т-ре 52° С и рН = 5,3, так же как и при т-ре 25° С и рН = 5,3, повышение плотности тока от 0,5 до 8 а/дм<sup>2</sup> дает незначительный эффект — выход по току повышается от 95 до практически 100%. С повышением плотности

тока выход по току особенно резко повышается в электролитах с низким значением рН (высокой кислотностью), а в электролитах с низкой кислотностью повышение плотности тока влияет на течение процесса незначительно. Значение кислотности электролитов оказывает влияние и на *твердость* покрытий. Так, при обычно поддерживаемых значениях рН = 4,5—5,5 *микротвердость* покрытий 150—200 кгс/мм<sup>2</sup>, тогда как при рН = 6—6,5 она доходит до 350—400 кгс/мм<sup>2</sup>. Слишком твердые покрытия склонны к растрескиванию, в связи с чем значения рН поддерживают не выше 5,5. Нередко на никелевых покрытиях видны точечные изъязвления (питтинги), ухудшающие их внешний вид и снижающие *коррозионную стойкость*. Причины образования дефекта — задержка на поверхности изделий водородных пузырьков, препятствующих разряду в этих местах ионов никеля, специально вводимые или случайно попадающие в электролит органические соединения. Чтобы не допустить образования изъязвлений, в электролит вводят смачивающие вещества, к-рые улучшают смачивание поверхности изделий водой и облегчают отрыв газовых пузырьков. К таким веществам относятся сульфаты первичных спиртов, содержащиеся от 8 до 18 атомов углерода, — лаурилсульфат натрия, алкилсульфат натрия и др. Успешно применяют также моющее средство «Прогресс». Вредными металлическими примесями в электролитах являются железо, медь и цинк. Уже при содержании 0,9 г/л железа покрытия толщиной 20 мкм самопроизвольно растрескиваются, если же железа больше (1,27 г/л), растрескиваются покрытия толщиной 5—10 мкм. Медь (15—25 мг/л) обуславливает получение темных покрытий с пониженной пластичностью; цинк (свыше 10 мг/л) — получение покрытий, испещренных темными полосами и точечными изъязвлениями. Примеси железа, меди и цинка удаляют, добавляя карбонат или гидроксид никеля с последующим нагревом электролита до т-ры кипения. В результате гидролиза примеси

выпадают на дно в виде гидроокиси. После отфильтровывания и добавления кислоты до нужного значения pH электролит становится годным для употребления. Для Н. чаще всего используют электролит состава (г/л):  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} - 210$ ;  $\text{NiCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O} - 60$ ;  $\text{H}_3\text{BO}_3 - 30$ . Плотность тока может быть тем выше, чем выше т-ра и кислотность электролита. Для некоторых изделий применяют покрытия т. п. черным никелем из электролита состава (в г/л):  $\text{NiSO}_4 (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - 60$ ;  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} - 7,5$ ;  $\text{NaCNS} - 15$ . Напряжение на клеммах ванн не выше 0,5—0,7 в, что соответствует плотности тока примерно 0,1 а/дм<sup>2</sup>. Приблизительный состав такого покрытия (%): никеля — 40 ÷ 60; цинка — 20 ÷ 30; серы — 10 ÷ 14; органических соединений неопределенного состава — 10 (или больше). Х и м и ч е с к о е Н. осуществляют без электрического тока от внешнего источника — хим. восстановителем, чаще всего гипофосфитом натрия. Химически восстановленный никель содержит около 15% Р, отличается повышенной коррозионной стойкостью и твердостью, особенно после термической обработки. Самопроизвольное восстановление никеля гипофосфитом протекает на никеле, кобальте, палладии, железе и алюминии. Для восстановления на др. металлах предварительно наносят тонкий слой никеля контактным способом или слой палладия погружением изделия на несколько секунд в раствор хлористого палладия. Состав раствора для хим. Н. (в г/л):  $\text{NiCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$  или  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} - 30$ ;  $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O} - 10$ ;  $\text{CH}_3\text{COONa}$  или какой-либо буферной соли — 10. Основная отличительная особенность хим. Н. — равномерное распределение покрытия на различных участках изделий со сложным профилем. Если толщина покрытия более 10 мкм, оно при изгибе и ударе склонно к растрескиванию. Н. применяют гл. обр. для декоративной отделки деталей легковых автомобилей, велосипедов, различных приборов и аппаратов, медицинских инструментов, предметов домашнего обихода и т. п.

Лит.: Лайнер В. И., Кудрявцев Н. Т. Основы гальваностегии, ч. 1. М., 1953; Горбунова К. М., Никифорова А. А. Физико-химические основы процесса химического никелирования. М., 1960; Лайнер В. И. Современная гальванотехника. М., 1967; Лайнер В. И. Защитные покрытия металлов. М., 1974. В. И. Лайнер.

**НИКЕЛЬ** (Niccolum: от нем. Nickel — горный дух, гном), Ni — хим. элемент VIII группы периодической системы элементов; ат. н. 28, ат. м. 58,70. Серебристо-белый металл. В соединениях проявляет в основном степень окисления + 2, другие степени окисления (+ 1, + 3 и + 4) редки. Природный Н. состоит из смеси стабильных изотопов <sup>58</sup>Ni (67,76%), <sup>60</sup>Ni (26,16%), <sup>61</sup>Ni (12,25%), <sup>62</sup>Ni (3,66%) и <sup>64</sup>Ni (1,16%). Известны искусственные радиоактивные изотопы с массовыми числами 56, 57, 59, 63, 65 и 66. Впервые Н. получил (1751) швед. химик А. Кронштедт. Произ-во Н. развивается с начала 19 в., в конце 19 в. его начали использовать в качестве легирующей составляющей в сталях. Содержание Н. в земной коре  $8 \cdot 10^{-3}\%$ . Известно более 100 минералов, содержащих никель. Из них важнейшие: *миллерит*, пентландит (железоникелевый колчедан)  $(\text{Fe}, \text{Ni})_9\text{S}_8$ , никелин Ni As, аннаберит  $\text{Ni}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , реддипскит  $(\text{Ni}, \text{Mg})_6 \cdot (\text{Si}_4\text{O}_{10}) (\text{OH})_8$ , гаринерит (гидросиликат никеля)  $\text{Ni}_4(\text{Si}_4\text{O}_{10}) (\text{OH})_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Самородный Н. (в виде сплава с железом) часто входит в состав метеоритов. Кристаллическая решетка Н. кубическая гранецентрированная с периодом  $a = 3,5238 \text{ \AA}$  (т-ра 20° С). Плотность (т-ра 20° С)  $8,90 \text{ г/см}^3$ ;  $t_{\text{пл}} 1453^\circ \text{ С}$ ;  $t_{\text{кип}} 2730^\circ \text{ С}$ ; температурный коэфф. линейного расширения (т-ра 20—100° С)  $1,3 \cdot 10^{-5} \text{ град}^{-1}$ ; коэфф. теплопроводности (т-ра 20° С)  $0,220 \text{ кал/см} \cdot \text{сек} \cdot \text{град}$ ; удельная теплоемкость (т-ра 25° С)  $0,106 \text{ кал/г} \times \text{град}$ ; удельное электрическое сопротивление (т-ра 20° С)  $6,8 \cdot 10^{-6} \text{ ом} \cdot \text{см}$ . Н. ферромагнитен, его Кюри точка  $358^\circ \text{ С}$ . Мех. св-ва Н. (т-ра 20° С): предел прочности на растяжение 40 — 50 кгс/мм<sup>2</sup>; предел упругости 8 кгс/мм<sup>2</sup>; предел текучести 12 кгс/мм<sup>2</sup>; относительное удлинение 40%; относительное сужение 70%; модуль норм. упругости 20 500

гс/мм<sup>2</sup>;  $PB = 60—80$ ; модуль сдвига 7300 гс/мм<sup>2</sup>; ударная вязкость 18 гс·м/мм<sup>2</sup>; предел усталости (на базе  $10^7$  циклов) отожженного Н. 16,6 гс/мм<sup>2</sup>, деформированного Н. 29 гс/мм<sup>2</sup>. Н. — металл средней активности. Медленно растворяется в разбавленных к-тах, щелочи на него не действуют. Концентрированная азотная к-та пассивирует Н. Не взаимодействует с благородными газами и металлами I и IIa подгрупп (за исключением бериллия и магния). Железо, кобальт, палладий, платина, марганец, родий, иридий, медь и золото образуют с Н. непрерывные ряды, а рутений, осмий, рений, хром, молибден, вольфрам и ванадий — шпрокис, но ограниченные области твердых растворов. Серебро, таллий и свинец с Н. в жидком состоянии расслаиваются, но в незначительных количествах взаимно растворяются. С остальными металлами Н. образует интерметаллические соединения. Поглощает значительные количества водорода, подвержен «водородной хрупкости» (см. *Хрупкость*). Устойчивых карбидов не образует, но в твердом состоянии растворяет до 2,7 ат.% углерода. С бором образует устойчивые бориды ( $Ni_3B$ ,  $Ni_2B$ ,  $NiB$ ), с кремнием — силициды ( $Ni_2Si$ ,  $NiSi$ ,  $NiSi_2$ ). С азотом не реагирует до  $t_{-ры}$  1000° С, взаимодействует при повышенной  $t_{-ре}$  с фосфором и серой, образуя фосфиды ( $Ni_3P$ ,  $Ni_2P$ ) и сульфиды ( $NiS$ ,  $Ni_3S_2$ ,  $NiS_2$ ). С теллуром и селеном образует селениды и теллуриды перем. состава. Компактный Н. не окисляется на воздухе при комнатной  $t_{-ре}$ . Окись Н.  $NiO$  — порошок зеленого цвета, нерастворимый в воде, легко восстанавливается до металла. Известны также малоустойчивые высшие окислы  $Ni_2O_3$  и  $NiO_2$ . Галогены при обычной  $t_{-ре}$  и при отсутствии влаги с Н. не взаимодействуют, но при нагревании Н. в виде порошка легко соединяются с ним, образуя галогениды  $NiX_2$ . При взаимодействии высокодисперсного Н. с окисью углерода при  $t_{-ре}$  50 — 100° С образуется карбонил  $Ni(CO)_4$  — бесцветная жидкость, кипящая при  $t_{-ре}$  43° С. Для Н. характерно образование комплексных соединений, например аммиакатов  $[Ni(NH_3)_6]X_2$ . Н. добывают из сульфидных и силикатных (окисленных)

руд. Сульфидную руду, содержащую, кроме Н., железо, медь, кобальт и платиновые металлы, обогащают и плавят, при этом расплав расслаивается на штейн (смесь сульфидов) и шлак (окислы). Штейн конвертируют, в процессе конвертирования железо окисляется и отшлаковывается с кремнеземом. Полученный файнштейн (смесь сульфидов никеля и меди) измельчают и флотационным методом разделяют на медный и никелевый концентраты. Другой метод переработки файнштейна заключается в переплавке с сульфидом натрия (смесью сульфата и бисульфата натрия с углем), в результате к-рой происходит расслоение расплава с концентрированием никеля в нижней части. Никелевый сульфидный концентрат обжигают и подвергают восстановительной плавке. По третьему методу файнштейн обжигают, медь выщелачивают, остаток переплавляют с коксом и направляют на дальнейшее рафинирование. Н. от меди и примесей отделяют также карбонильным способом, основанном на образовании легколетучего тетракарбомила никеля и его последующем термическом разложении. Этим методом получают металл чистотой 99,99%. Силикатные руды перерабатывают пиро- или гидрометаллургическим методом. Пирометаллургический метод включает восстановительную плавку на штейн с серосодержащими добавками к руде. Последующая переработка штейна аналогична описанной. Гидрометаллургический метод основан на выщелачивании Н. из восстановленной руды растворами аммиака и аммонийных солей. Н. в виде комплексных солей переходит в раствор, из к-рого осаждается в виде карбоната при удалении аммиака. Карбонат обжигают до закиси никеля и подвергают восстановительной плавке. Черновой Н. рафинируют электролитическим способом. Окисленные руды иногда восстанавливают в твердом состоянии с получением ферроникеля (кричный способ) или переплавляют с коксом и древесным углем в электр. печах, получая никелистый чугун. Н. поставляют в виде листов, пластин, слитков и

гранул. Н. отличается хорошей *пластичностью*, что позволяет изготовлять из него различные изделия деформированием в холодном и горячем состоянии. Используют Н. преим. для получения легированных сталей, жаропрочных, коррозионностойких, электротехнических и магнитных материалов (см. *Никель сплавы*). Кроме того, его применяют в качестве *защитных покрытий* различных материалов (стали, чугуна, алюминия и др.), наносимых методом *плакирования* и гальванопластикой (см. *Никелирование*). Из Н. изготовляют различную аппаратуру с высокой *коррозионной стойкостью* (котлы, тигли, емкости для хранения и транспортирования пищевых продуктов и хим. реактивов), электроды щелочных аккумуляторов. Никелевые трубы используют в хим. произ-ве. Никелевую проволоку и тонкостенные никелевые трубы применяют для изготовления деталей электровакуумных

приборов. *Никелевый порошок* используют в качестве *катализатора* в реакциях гидрогенизации органических соединений. На основе порошков чистого Н. изготовляют пористые фильтры.

Лит.: Корнилов Н. И. Никель и его сплавы. М., 1958; Березовский В. И. Никель и его значение для народного хозяйства. М., 1964; Смирнов В. И. [и др.]. Металлургия меди, никели и кобальта, ч. 2. М., 1966; Матвеев Ю. А., Ейльман Л. С. Никель и его сплавы вакуумной плавки. М., 1969; Березовский В. И., Кистяковский Б. Б. Металлургия меди и никели. М., 1972; Гудима Н. В., Шейн Я. П. Краткий справочник по металлургии цветных металлов. М., 1975; Перельман Ф. М., Зворыкин А. Я. Кобальт и никель. М., 1975; Реми Г. Курс неорганической химии, т. 2. Пер. с нем. М., 1974.

В. И. Ниженико.

**НИКЕЛЬ СПЛАВЫ** — сплавы на основе *никеля*. В пром. масштабах применяются с конца 19 — начала 20 в. с железом, хромом, медью, марганцем, кобальтом, молибденом, вольфрамом и др. элементами никель в широком интервале концентраций образует *твердые растворы* замеще-

Т а б л и ц а 1. Химический состав конструкционных, электротехнических и с особыми

Марка сплава	Содержание элементов,							
	Ni	Si	Mg	W	Mn	Fe	Cu	Al
<b>Конструкционные сплавы</b>								
НК0,2	Основа	0,15—0,25	—	—	—	—	—	—
НМг0,11	»	—	0,07—0,15	—	—	—	—	—
НВ3в	»	—	2,5—3,5	—	—	—	—	—
НВМг3-0,08в	»	—	0,07—0,1	2,5—3,5	—	—	—	—
НМц-5	»	—	—	—	4,6—5,4	—	—	—
НМЖМц28-2,5-1,5	»	—	—	—	1,2—1,8	2,0—3,0	27,0—29,0	—
<b>Электротехнические сплавы</b>								
НМцАК2-2-1	Основа	0,85—1,5	—	—	1,8—2,7	—	—	1,6—2,4
НХ9,5	»	—	—	—	—	—	—	—
НХ9	»	—	—	—	—	—	—	—
Н20Н80	»	—	—	—	—	—	—	—
Н15Н60	»	—	—	—	—	25	—	—
<b>Сплавы с особыми физическими и химическими</b>								
79НМ	Основа	—	—	—	—	17	—	—
80НХС	»	1,1—1,5	—	—	—	16	—	—
76НХД	»	—	—	—	—	17	1,8—5,2	—
50НХС	»	1,1—1,4	—	—	—	45	—	—
50Н	»	—	—	—	—	50	—	—
Н70МФ	»	—	—	—	—	≤4	—	—
ХН65МВ	»	—	—	3,0—4,5	—	≤4	—	—

ния, что объясняет сплавы, сохраняя их высокую пластичность. Н. с. на основе твердых растворов характеризуются достаточно высокими магнитными и электрическими св-вами, жаростойкостью и коррозионной стойкостью. По коррозионной стойкости в соляной, серной и фосфорной к-тах различной концентрации (при т-рах, близких к т-рам кипения), а также в хлорпроизводных органических соединениях Н. с. превосходят коррозионностойкие стали. Наибольшую коррозионную стойкость сплавы приобретают после закалки на твердый раствор с т-ры 1050—1150° С. Некоторые элементы (алюминий, титан, ниобий, тантал, бериллий, гафний и др.) ограниченно растворимы в никеле. Сложнолегированные Н. с., содержащие такие элементы, существенно упрочняются в процессе распада пересыщенных твердых растворов и используются в качестве жаропрочных сплавов. У всех Н. с. границентрированная кубическая решетка. Н. с. подразделяют на конструкционные, электротехнические, сплавы с

особыми физ. и хим. св-вами, жаростойкие и жаропрочные (табл. 1—4). Конструкционные Н. с., кроме монель-металла, относятся к низколегированным. Они отличаются высокими эмиссионными св-вами, повышенной мех. прочностью и коррозионной стойкостью, поддаются всем видам мех. обработки даже в холодном состоянии. Применяют их в электронной технике. Никель марганцовистый, кроме того, используют для изготовления свечей автомобильных, авиационных и тракторных двигателей. Монель-металл характеризуется высокими мех. св-вами и коррозионной стойкостью в воде, к-тах, крепких щелочах, на воздухе, он сохраняет прочность и пластичность при очень низких т-рах и при нагреве до т-ры 400° С. Его применяют в приборостроении, хим. аппаратостроении и др. (см. также *Монель-металл*). К электротехническим Н. с., обладающим большими электродвижущей силой, электрическим сопротивлением и высокой жаростойкостью, относятся термоэлектродные сплавы и сплавы омического сопротивления. Термоэлектродными являются сплавы алюмель и хромель. Применяют такие сплавы в электротехнической промышленности и в лабораторной технике. Из них изготавливают термопары для измерения т-ры (до 1000° С при длительном применении и до 1300° С — при кратковременном) (см. также *Алюмель*, *Хромель*). Сплавы омического сопротивления подразделяют на сплавы для резисторов, тензорезисторов, электр. нагревателей и терморезисторов. К сплавам омического сопротивления относятся нихром и ферронихром, а также сплавы марок Н80ХЮД, ЭП277, Х20Н75Ю, Н63ГХ и НМ23ХЮ, из к-рых изготавливают резисторы прецизионных измерительных приборов и жаростойкие тензорезисторы. Нихром и ферронихром характеризуются высоким электр. сопротивлением и жаростойкостью. Из них изготавливают реостаты и электр. нагреватели. Удельное электр. сопротивление нихромов и ферронихромов 1,06—1,16 ом·мм<sup>2</sup>/м (при комнатной т-ре). С повышением т-ры оно возрастает (см.

свойствами никеля сплавов

%	Cr	Mo	Прочие	Примеси	
				S	P
—	—	—	—	0,005	0,002
—	—	—	—	0,005	0,002
—	—	—	—	0,003	0,002
—	—	—	—	0,003	0,002
—	—	—	—	0,005	0,002
—	—	—	—	0,01	0,005
—	—	—	—	0,01	0,005
9—10	—	—	—	0,01	0,003
8,5—9,5	—	—	—	0,01	0,003
20—23	—	—	—	0,02	0,03
15—18	—	—	—	0,02	0,03
свойствами					
—	3,8—4,1	—	—	0,02	0,02
2,6—3,0	—	—	—	0,02	0,02
1,8—2,2	—	—	—	0,02	0,02
3,8—4,2	—	—	—	0,02	0,02
—	—	—	—	0,02	0,02
—	25—29	1,4—1,7V	—	0,02	0,02
14,5—16,5	15—17	—	—	0,02	0,02

также *Нихром*, *Ферронихром*). Оптимальный рабочий интервал температур резисторов из сплавов марок Н80ХЮД, ЭП277, Х20Н75Ю, Н63ГХ и НМ23ХЮ изменяется от  $-196$  до  $+500^{\circ}\text{C}$ , удельное электр. сопротивление сплавов  $1,3-1,6 \text{ ом} \cdot \text{мм}^2/\text{м}$ , температурный коэфф. электр. сопротивления  $\pm 3 \cdot 10^{-5} \text{ град}^{-1}$ . Тензочувствительность этих сплавов близка к 2,0 (при комнатной темп-ре) и снижается не более чем на 5% при нагреве до темп-ры  $500^{\circ}\text{C}$ . В качестве сплавов для электр. нагревателей используют нихром марок Х20Н80 и Х20Н80-Н (оптимальная рабочая темп-ра этих сплавов соответственно  $1050$  и  $1150^{\circ}\text{C}$ ) и ферронихром марок Х15Н60 и Х15Н60-Н (оптимальные рабочие темп-ры  $950$  и  $1050^{\circ}\text{C}$ ). В качестве термо-

резисторного применяя сплав марки Н50К10, представляющий собой твердый раствор и содержащий 50—52% Ni, 10—11% Co, 37—40% Fe (примесей не более 0,5%). Предельная рабочая темп-ра его  $500^{\circ}\text{C}$ . Н. с. с особыми физ. и хим. св-вами включают магнитно-мягкие и коррозионностойкие сплавы со структурой твердого раствора. Магнитно-мягкие Н. с. получают при легировании никеля железом. Чтобы создать определенное сочетание магн., электр. и мех. св-в, сплавы системы никель — железо дополнительно легируют молибденом, хромом, медью, ванадием, вольфрамом и кремнием. Магнитно-мягкие сплавы с наивысшей магнитной проницаемостью в слабых полях (*пермаллой*) содержат 70—85% Ni. Они обладают высокой начальной  $-(20-100) \cdot 10^3 \text{ эс/э}$  — и максимальной  $-(100-1000) \cdot 10^3 \text{ эс/э}$  — магн. прони-

Таблица 2. Свойства конструкционных, электротехнических и с особыми свойствами никеля сплавов

Марка сплава	$D, \text{ г/см}^3$	$\lambda, \text{ ккал/см} \times \text{сек} \cdot \text{град}$	$\alpha \cdot 10^6, \text{ град}^{-1}$	$\rho, \text{ ом} \cdot \text{мм}^2/\text{м}$	$\sigma_B, \text{ кгс/мм}^2$	$\sigma_{сж}, \text{ кгс/мм}^2$	НВ	$E, \text{ кгс/мм}^2$	$\delta, \%$	$\psi, \%$
Конструкционные сплавы										
НК0,2	8,8	—	—	0,087	40	—	—	—	40	91
НМг0,11	8,85	—	—	0,08	40	—	—	—	35	—
НВЗв	9,14	0,102	12,4	0,278	42,6	17,3	—	—	30,4	—
НВМг3-0,08в	9,14	0,102	12,4	0,17	45,5	17,3	—	—	46,3	—
НМц-5	8,76	0,115	13,4	0,191	75	22	147	21 000	18	60
НМЖМц28-2,5-1,5	8,84	0,06	14,5	0,42	45	17,5	100—145	18 200	25	60—7
Электротехнические сплавы										
НМцАК2-2-1	8,67	0,078	16,0	0,33	56	—	130	—	—	—
НХ9,5	8,72	0,038	15,6	0,68	60—70	35—45	150—200	—	—	—
НХ9	8,7	0,038	15,6	0,68	60—70	—	150—200	—	—	—
Х20Н80	8,4	0,035	16,6	1,05—1,15	70	—	145	21 700	45	61
Х15Н60	8,2	0,032	16,3	1,06—1,16	66	27,0	179	—	32	60
Сплавы с особыми физическими и химическими свойствами										
79НМ	8,6	0,08	10,5	0,55	53	17	120	21 000	50	—
80НХС	8,5	—	13,0	0,62	57	15	130	—	40	14
76НХД	8,5	0,08	11,8	0,57	52	13	120	—	40	15
50НХС	8,2	—	—	0,90	90	85	190	—	2,5	16
50Н	8,2	0,03	8,2	0,45	46	16	130	16 300	37	60
Н70МФ	9,2	0,027	6,7	1,35	95	40	—	21 000	45	45
ХН65МВ	9,2	0,027	7,5	1,50	85	40	—	23 000	35	45

Примечание: Свойства сплавов даны при температуре  $20^{\circ}\text{C}$ .



цаемость, малой коэрцитивной силой (0,05—0,003 э). Для изготовления сердечников магнитопроводов используют молибденовый пермаллой марки 79НМ. Различают магнитно-мягкие Н. с. с высоким значением магнитной проницаемости и повышенным удельным сопротивлением (сплав марки 80НХС) и с повышенной температурной стабильностью максимальной проницаемости в климатическом интервале  $t_p$  ( $-60^\circ\text{C}$ )  $\div$   $\div$  ( $+60^\circ\text{C}$ ) (сплав марки 76НХД). Магнитно-мягкий сплав марки 50НХС отличается высокой максимальной магнитной проницаемостью (15 000 — 100 000 гс/э) и повышенным удельным электр. сопротивлением ( $0,9-1 \text{ ом} \cdot \text{мм}^2/\text{м}$ ). Железоникелевый сплав марки 50Н характеризуется высокой индукцией насыщения (не менее 15 000 гс) и повышенным значением магн. проницаемости (начальная — от 2000 до 5000 гс/э, максимальная — от 20 000 до 100 000 гс/э). Есть также магнитно-мягкие сплавы с заданным температурным коэфф. линейного расширения. Магнитно-мягкие Н. с. применяют для изготовления сердечников малогабаритных трансформаторов и дросселей, эксплуатируемых в слабых полях, для магнитных экранов, сердеч-

ников импульсных трансформаторов, магн. усилителей и бесконтактных реле (см. также *Магнитно-мягкие материалы*). К Н. с. с особыми физ. и хим. св-вами относятся также сплавы с заданным температурным коэфф. линейного расширения на основе системы железо — никель (36—55% Ni), дополнительно легированные небольшими добавками меди или кобальта; сплавы с высокими упругими свойствами; сплавы для создания *термометаллических материалов*. В качестве коррозионностойких в хим. аппаратостроении используют никельмолибденовые и никельхроммолибденовые сплавы марок Н70МФ и ХН65МВ. Жаростойкие и жаропрочные Н. с. применяют для изготовления деталей и узлов газовых турбин, авиационных двигателей и др. Жаростойкие сплавы используют как материал, выдерживающий высокие  $t$ -ры при относительно невысоких мех. напряжениях. Изделия из них изготавливают с применением сварки. Они относятся к малостареющим сплавам на основе гамма-твердого раствора хрома в никеле — нихромам. Глубина коррозионного окис-

Таблица 3. Химический состав жаростойких и жаропрочных никеля сплавов

Марка сплава	Содержание элементов, %								Примеси	
	Ni	Cr	Mo	W	Fe	Ti	Al	Прочие	S	P
									не более	
ХН78Т	Основа	19—22	—	—	≤ 6	0,15—0,35	≤ 0,15	—	0,02	0,02
ХН75МБТЮ	»	19—22	1,8—2,3	—	≤ 3	0,35—0,75	0,35—0,75	0,9—1,3 Nb	0,02	0,02
ХН60ВТ	»	23—26	—	13—16	≤ 4	0,3—0,7	≤ 0,5	—	0,02	0,02
ХН60Ю	»	15—18	—	—	26	—	2,6—3,5	—	0,02	0,02
ХН70Ю	»	26—29	—	—	≤ 1	—	2,8—3,5	—	0,02	0,02
ХН77ТЮР	»	19—22	—	—	≤ 4	2,4—2,8	0,6—1,0	≤ 0,01B ≤ 0,02Ce	0,01	0,015
ХН80ТБЮ	»	15—18	—	—	≤ 3	1,8—2,3	0,5—1,0	1,0—1,5Nb	0,01	0,015
ХН70ВМТЮ	»	13—16	2—4	5—7	≤ 5	1,8—2,3	1,7—2,3	≤ 0,02B ≤ 0,02Ce	0,01	0,015
ХН55ВМТКЮ	»	9—12	4—6	4,5—6,5	≤ 5	1,4—2,0	3,6—4,5	12—16Co 0,02B 0,2—0,8V	0,01	0,015
ХН62МВКЮ	»	8,5—10,5	9—11,5	4,3—6,0	≤ 4	—	4,2—4,9	4—6Co 0,02B 0,02Ce	0,01	0,015
ХН56ВМКЮ	»	8,5—10,5	6,5—8,0	6,0—7,5	≤ 1,5	—	5,4—6,2	11—13Co 0,02B 0,02Ce	0,01	0,015

ления за 10 000 ч при т-ре 800° С у сплавов марок ХН78Т и ХН75МБТЮ составляет 0,004, а при т-ре 1200° С — соответственно 0,063 и 0,288 мм. Жаростойкие сплавы используют для изготовления жаровых труб, листовых деталей газовых турбин с рекомендуемой т-рой применения 950—1100° С, а также деталей газопроводных систем, эксплуатируемых при умеренных мех. напряжениях при т-рах 1050—1200° С в течение длительного времени (до 10 000 ч). Кроме того, сплавы марок ХН60Ю и ХН70Ю могут быть использованы для изготовления нагревательных элементов (см. также *Жаростойкие сплавы*). Жаропрочные Н. с., эксплуатируемые в нагруженном состоянии при высокой т-ре в течение определенного времени, сохраняют достаточную жаростойкость. В результате сложного и рационального легирования они характеризуются высокой жаропрочностью при т-ре 550—1030° С. Жаропрочные Н. с. подразделяют на деформируемые и литей-

ные. Жаропрочные сплавы деформируемых сплавов формируются при старении закаленных Н. с. в процессе выделения интерметаллидной  $\gamma'$ -фазы, т. е.  $Ni_3(Ti, Al)$ , или фазы  $Ni_3Al$ . С увеличением содержания титана и алюминия растет количество  $\gamma'$ -фазы или фазы  $Ni_3Al$ , происходит дальнейшее повышение жаропрочности сплавов. Еще более высокие значения жаропрочности обуславливаются дополнительным легированием деформируемых Н. с. вольфрамом и молибденом, входящими в твердый раствор. Малые количества углерода, бора, циркония и гафния также повышают жаропрочность. При нагреве деформируемых состаренных Н. с. выше т-ры старения происходит значительное разупрочнение материала, однако жаропрочные свойства практически восстанавливаются при последующем нагреве до т-р старения. Помимо интерметаллидных фаз, жаропрочные Н. с. содержат в малом количестве, в основном на *границах зерен*, карбидные и нитридные фазы. Сплавы, применяемые для направляющих рабочих лопаток и других ответственных деталей стационарных газовых

Таблица 4. Свойства жаростойких и жаропрочных никеля сплавов

Марка сплава	$\sigma_B$ , кгс/мм <sup>2</sup>	$\sigma_{0,2}$ , кгс/мм <sup>2</sup>	$\delta$ , %	$\psi$ , %	$\sigma_B$ , кгс/мм <sup>2</sup>	$\sigma_{0,2}$ , кгс/мм <sup>2</sup>	$\delta$ , %
	при температуре 20° С				при температуре		
ХН78Т	70	—	30	—	22	10	34
ХН75МБТЮ	75	—	40	—	25	—	40
ХН60ВТ	75	—	40	—	40	20	40
ХН60Ю	—	—	—	—	22	—	40
ХН70Ю	75	—	30	—	36	—	14
ХН77ТЮР	100	65	20	21	75 (т-ра 700°С)	—	15 (т-ра 700°С)
ХН80ТБЮ	88	48	40	41	60 (т-ра 700°С)	39 (т-ра 700°С)	37 (т-ра 700°С)
ХН70ВМТЮ	114	75	12	15	75	58	8
ХН55ВМТКЮ	100—120	75—80	6—12	8—12	—	—	—
ХН62МВКЮ	110—125	75—85	12—25	15—25	—	—	—
ХН56ВМКЮ	—	—	—	—	—	—	—

Примечание: Свойства сплавов даны после термической обработки.

турбин, содержащих умеренное количество  $\gamma'$ -фазы, что вызвано необходимостью повышения вязкости, запаса длительной пластичности и снижения чувствительности к *концентрации напряжений*. Литейные жаропрочные Н. с. по фазовому составу сходны с деформируемыми, но обычно содержат большее количество алюминия и титана. Так, сплавы марки ЖС6К содержат 11% Cr, 2,75% Ti, 5,5% Al, 4% Mo, 4,5% Co,  $\leq 2\%$  Fe, 5% W, 0,16% C, 0,02% B,  $\leq 0,4\%$  Mn и  $\leq 0,4\%$  Si. У литейных жаропрочных сплавов очень высокие характеристики при высоких  $t$ -рах (напр.,  $\sigma_{100}$  сплава марки ЖС6К составляет 32 кгс/мм<sup>2</sup> при  $t$ -ре 900° С и 15—16 кгс/мм<sup>2</sup> при  $t$ -ре 1000° С) и невысокая пластичность при умеренных  $t$ -рах (700—800° С). Применяют их для изготовления сопловых и рабочих лопаток газотурбинных авиационных двигателей. Вредное влияние на их св-ва оказывают примеси свинца, серы, висмута, мышьяка, селена, углерода и фосфора. Свойства Н. с. зависят от технологии произ-ва, чистоты шихтовых материалов, методов выплавки, условий разлива и

кристаллизации, видов обработки. Процесс получения слитков из Н. с. состоит из подготовки шихтовых материалов, расчета шихты, загрузки и расплавления исходных металлов, подготовки расплава к литью (защиты от окисления, обработки расплава технологическими добавками), литья и мех. обработки слитков. Для выплавки Н. с. используют открытые или вакуумные индукционные печи, открытые или вакуумные электродуговые печи с расходным электродом, электродуговые печи с расходным электродом под слоем спец. шлака. Если требуется очень высокая чистота, применяют двойной вакуумный переплав или электроннолучевую плавку. Шихтой для Н. с. служат первичные металлы и сплавы, а также отходы производства. Разливают металл в изложницы (водоохлаждаемые и неводоохлаждаемые) либо через ковш. После вакуумной индукционной плавки его разливают через промежуточную воронку в вакууме или в среде аргона. В процессе изготовления литых деталей из жаропрочных сплавов используют те же способы плавки, но в печах меньшего размера, и прецизионное литье по выплавляемым моделям. Жаропрочность отливок со структурой ориентированных столбчатых кристаллов, полученных методом направленной кристаллизации, значительно выше, чем отливок, полученных обычным литьем. Слитки Н. с. обрабатывают ковкой, прессованием, горячей, теплой и холодной прокаткой, волочением. В конструкционных, термоэлектрических, магнитно-мягких и терморезисторных Н. с. сочетаются высокая прочность и повышенная пластичность, они хорошо переносят горячую обработку, поддаются прокатке, волочению и штампованию. Полуфабрикаты из Н. с. изготовляют в виде труб, полос, лент, прутков и проволоки. Хим. состав Н. с. регламентируют ГОСТы 492—73, 5632—72, 10994—74, св-ва—ГОСТы 2170—73, 1049—57, 5187—70, 12766—67 и различные технические условия.

Лит.: Материалы в машиностроении. Справочник, т. 3. М., 1968; Баба-

Длительная прочность			$\delta$ , %	Длительная прочность	
$\sigma_B$ , кгс/мм <sup>2</sup>	Время до разрушения, ч	$\sigma_B$ , кгс/мм <sup>2</sup>		$\sigma_B$ , кгс/мм <sup>2</sup>	Время до разрушения, ч
800° С			при температуре 900° С		
—	—	10	—	—	—
—	—	18	—	—	—
—	—	20	30	—	—
—	—	10	70	—	—
—	—	15	20	—	—
36 (т-ра 100° С)	—	—	—	—	—
700° С	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—
28	100	—	—	22	—
—	—	—	—	20 (т-ра 40(т-ра 850° С)	850° С)
—	—	58	7	22	70
—	—	58	6	22	50
—	—	65	3	27	50

ков А. А., Приданцев М. В. Коррозионностойкие стали и сплавы. М., 1971; Приданцев М. В. Жаропрочные стареющие сплавы. М., 1973; Прецизионные сплавы. Справочник. М., 1974; Симс Ч., Хэгел В. Жаропрочные сплавы. Пер. с англ. М., 1976. А. И. Ефимов.

**НИЛЬСБОРИЙ** {Nielsbohrium; по имени дат. физика Нильса Бора (Niels Bohr)}, Ns — искусственно полученный радиоактивный хим. элемент V группы периодической системы элементов; ат. н. 105. Для Н. характерна степень окисления + 5. Н. открыли и идентифицировали сов. физики Г. Н. Флеров и др. в феврале 1970 в Дубне (СССР). Изотоп  $^{261}\text{Ns}$  с периодом полураспада  $1,8 \pm 0,6$  сек был получен в результате облучения мишени, содержащей несколько миллиграммов изотопа  $^{243}\text{Am}$ , ускоренными ионами  $^{22}\text{Ne}$ . В апреле 1970 амер. ученые А. Гиорсо и др. в Беркли (США) облучением калифорния ускоренными ионами азота синтезировали изотоп  $^{260}\text{Ns}$  с периодом полураспада  $1,6 \pm 0,3$  сек, а в 1971 облучением берклия ионами кислорода — изотоп  $^{262}\text{Ns}$  с периодом полураспада 40 сек. Амер. ученые предложили для 105-го элемента название «Ганий» (Hahnium) — по имени нем. физика Отто Гана. Химические св-ва Н. соответствуют св-вам, рассчитанным для экзотанта. Хлорид Н. летуч и сорбируется при более низкой т-ре, чем тетрагидриды гафния и курчатовия, но при более высокой т-ре, чем пентабромид ниобия. Бромид Н. менее летуч, чем соответствующие бромиды ниобия и тантала. Ионный радиус  $\text{Ns}^{5+}$  близок к ионному радиусу протактиния  $\text{Pa}^{5+}$ .

Лит.: Флеров Г. Н. [и др.]. Синтез элемента 105. «Атомная энергия», 1970, т. 29, в. 4; Флеров Г. Н., Звар

ра И. Химические элементы второй группы. Дубна, 1971; Звар И. [и др.]. Химическое выделение нильсбория, как экзотанта, в виде безводного бромиды. Дубна, 1975. В. Л. Павлов.

**НИОБАТЫ** — соли ниобатных к-т, содержащие ниобий в пятивалентном состоянии. Н. подразделяют на метаниобаты  $\text{MNbO}_3$ , ортониобаты  $\text{M}_3\text{NbO}_4$ , диниобаты  $\text{M}_4\text{Nb}_2\text{O}_7$  и полиниобаты  $\text{M}_{2n}\text{Nb}_m\text{O}_{2,5m+n}$ . Н. известны для большинства металлов. Не получены они лишь для наиболее редких, радиоактивных, некоторых платиновых и трансурановых элементов. Н. встречаются в природе в виде сложных твердых растворов с танталами и титанатами. Основные природные Н. — минералы: колумбит  $(\text{Fe}, \text{Mn}) \times (\text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_6$ , фергусонит  $\text{Y}(\text{Nb}, \text{Ta})\text{O}_4$ , пирохлор  $\text{NaCaNb}_2\text{O}_6(\text{OH}, \text{F})$  и стибикоколумбит  $\text{Sb}(\text{Nb}, \text{Ta})\text{O}_4$ . Практически все Н. — химически и термически стойкие вещества. Н. щелочных, щелочно- и редкоземельных металлов, магния, бериллия и тория при нагревании на воздухе до т-ры  $1200^\circ\text{C}$  нелетучи. Н. нерастворимы в воде, за исключением т. н. аквониобатов щелочных металлов типа  $\text{M}_5\text{Nb}_6\text{O}_{19} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{M}_3\text{NbO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{MNbO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (соли калия лучше растворимы, чем соли натрия). Простые Н. не растворяются в разбавленных к-тах и щелоках. Могут быть растворены в кипящей концентрированной серной к-те, плавиковой к-те и при сплавлении с гидроокисями и гидросульфатами щелочных металлов. Н. отличаются довольно высокой т-рой плавления (табл.).

Простые Н. — диэлектрики, отличающиеся, как правило, невысокой диэлектрической проницаемостью. Н. многих металлов со степенями окис-

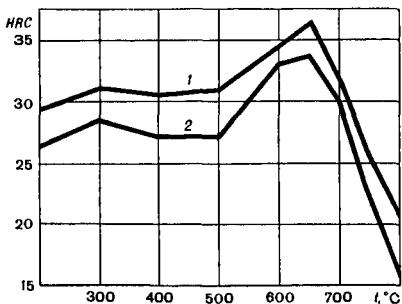
#### Свойства ниобатов

Ниобат	$t_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	$\rho, \text{г/см}^3$	Характер свойств	Кюри точка, $^\circ\text{C}$	Сингония
$\text{LiNbO}_3$	1253	4,35	СЭ	1216	Гексагональная
$\text{KNbO}_3$	1039	4,65	СЭ	410	Ромбическая
$\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$	1406	6,15	СЭ	—88	Кубическая
$\text{NdNbO}_4$	~1780	6,31	АСЭ	807	Моноклиная
$\text{SbNbO}_4$	1160	5,75	СЭ	403	Ромбическая

Примечание: СЭ — сегнетоэлектрик, АСЭ — антисегнетоэлектрик.

ления +1, +2 и +3 обладают сегнетоэлектрическими св-вами и имеют высокую т-ру Кюри (см. *Кюри точка*), что позволяет использовать их в устройствах, эксплуатируемых при повышенной т-ре. Многие Н.-сегнетоэлектрики обладают также пьезоэлектрическими (напр.,  $\text{KNbO}_3$ ,  $\text{LiNbO}_3$  и  $\text{PbNb}_2\text{O}_6$ ) и пироэлектрическими [напр.,  $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{Nb}_2\text{O}_6$  и  $\text{SbNbO}_4$ ] св-вами. Н. получают: длительным нагреванием смеси  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  с окислами, гидроокисями или карбонатами соответствующего металла при т-ре 1200—2000° С; нагреванием до т-ры 800—1200° С шихты совместно осажденных гидроокисей ниобия и др. металла; взаимодействием растворимых мета- и гексаниобатов калия с солями соответствующего металла в растворе и дальнейшим прокаливанием образующегося осадка. Легче других получают Н. металлов со степенями окисления +1, +2 и +3. Н. в виде индивидуальных соединений и в твердых растворах используют как материал с сегнето-, пьезо- и пироэлектрическими, электрооптическими и др. св-вами. Материалы на основе ниобатов  $\text{KNbO}_3$ ,  $\text{PbNb}_2\text{O}_6$ ,  $\text{NaNbO}_3$  —  $\text{KNbO}_3$ ,  $\text{NaNbO}_3$  —  $\text{CdNb}_2\text{O}_6$  применяют для производственных генераторов ультразвука, звукозаписывающих устройств, в том числе и стереофонических, пьезоэлектрических телефонов и микрофонов, датчиков мех. напряжений и гидроакустических приемников энергии. Ниобат  $\text{LiNbO}_3$  применяют при изготовлении электрооптических затворов и модуляторов лазерного излучения. Ортониобаты лантана и др.

Зависимость твердости низкоуглеродистой ниобиевой стали (0,13% С и 1,04% Nb) от т-ры старения: 1 и 2 — т-ра закалки соответственно 1250 и 1200° С



редкоземельных элементов, легированные  $\text{Nd}^{3+}$ , используют как материал оптических квантовых генераторов.

Лит.: Горощенко Я. Г. Химия ниобия и тантала. К., 1965; Смоленский Г. А., [и др.]. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. [Л., 1971; Файнбротер Ф. Химия ниобия и тантала. Пер. с англ. М., 1972. А. М. Сыч.

**НИОБИЕВАЯ СТАЛЬ** — сталь, основным легирующим элементом в к-рой является *ниобий*. Используется с 30-х гг. 20 в. В зависимости от структуры Н. с. подразделяют на перлитную (см. *Перлит* в металлведении), мартенситную (см. *Мартенсит*), мартенситоферритную (см. *Феррит*) и аустенитную (см. *Аустенит*), в зависимости от св-в — на теплоустойчивую, жаропрочную и коррозионностойкую (нержавеющую). Низкоуглеродистую Н. с. упрочняют высокотемпературной *закалкой* и старением (см. *Старение металлов*) (рис.). Микродобавки ниобия в низколегированной малоperlитной стали способствуют образованию мелкозернистой структуры, приводят к увеличению *пластичности* и *ударной вязкости*. Мелкозернистая структура и малая *прокаливаемость* делают сталь пригодной для *цементации*. Низколегированные *теплостойкие стали* перлитного класса (напр., марки 20X1M1Ф1БР с 0,05—0,15% Nb) применяют для изготовления крепежных деталей турбин, фланцевых соединений паропроводов и аппаратуры установок высокого давления, эксплуатируемых при т-ре 500—580° С в течение 50 000—100 000 ч. В турбо- и моторостроении используют жаропрочные мартенситные, мартенситоферритные и аустенитные Н. с. Так, из *жаропрочной стали* марки 18X11МВФБ изготавливают лопатки, диски и болты, эксплуатируемые длительное время при т-ре 600° С. Сталь марки 09X16H4Б предназначена для изготовления высокопрочных штамповарных изделий, напр. труб, пароперегревателей и трубопроводов установок высокого давления, эксплуатируемых в агрессивных средах. Хромоникелевые и хромоникельмарганцовистые аустенитные стали, содержащие 0,3—

0,4% С и легированные ниобием, интенсивно упрочняются при старении в результате выделения карбидов. Для изготовления роторов, дисков и болтов стационарных и авиационных газовых турбин, эксплуатируемых при  $t$ -ре 650° С, применяют сталь марки 37Х12Н8Г8МФБ. В нержавеющей хромоникелевых сталях аустенитного класса ниобий оказывает стабилизирующее действие, образуя с углеродом стойкие карбиды и препятствуя тем самым обеднению хромом *твердого раствора*, вследствие чего склонность сталей к *межкристаллитной коррозии* уменьшается. Вместе с тем ниобий ограничивает действие углерода как аустенитообразующего элемента и способствует появлению в структуре феррита. Низкоуглеродистые *нержавеющие стали* (напр., марок 03Х16Н15МЗБ, 08Х18Н12Б и 03Х21Н21М4ТБ), стабилизированные ниобием, используют в высокоагрессивных средах. Н. с. выплавляют в дуговых электр. и индукционных печах, поставляют в виде прутков, поковок, полос, листов и труб. Хим. состав и мех. св-ва теплостойких Н. с. приведены в ГОСТе 20072—74, жаропрочных и коррозионностойких Н. с. — в ГОСТе 5632—72.

*Лит.:* Борздыка А. А., Цейтлин В. З. Термическая обработка жаропрочных сталей и сплавов. М., 1964; Химушин Ф. Ф. Нержавеющие стали. М., 1967; Химушин Ф. Ф. Жаропрочные стали и сплавы. М., 1969; Бор, кальций, ниобий и цирконий в чугунах и сталях. Пер. с англ. М., 1961.

А. М. Борздыка, Н. А. Быстрова.

**НИОБИЕВЫЙ ПОРОШОК** — мелкие частицы *ниобия* различной фор-

мы. В пром. масштабах впервые получен (1928) в Англии и США. Н. п. (табл.) изготавливают электролизом расплавов фторантатата калия и хлоридов щелочных металлов, а также карботермическим восстановлением пятиоксида ниобия (или хлоридов ниобия) водородом. Для получения электролитического порошка исходным сырьем служат отходы и лом металлического ниобия и сплавов. Карботермический способ основан на реакции восстановления:  $Nb_2O_5 + 5NbC = 7Nb + 5CO$ . По этому способу пятиокись и карбид ниобия смешивают в стехиометрическом отношении, полученную смесь прессуют в штабики круглого сечения, затем металл восстанавливают в вакуумных индукционных печах, после чего его гидрируют, измельчают в порошок и дегидрируют в вакууме. Натриетермическое восстановление комплексных фторидов по реакции  $K_2NbF_7 + 5Na = 5Na + 2KF + 5NaF$  дает возможность получать после отмывки порошок, содержащий 98,6% Nb. Из Н. п. методами порошковой металлургии изготавливают штабики, предназначенные для производства сплавов, листов, лент, фольги или проволоки. Дуговой и электроннолучевой плавкой изготавливают ниобий в слитках. Н. п., полученный восстановлением, применяют для изготовления компактного (по РЭТУ 1186—64) и пластичного (по РЭТУ 62—58) ниобия.

*Лит.:* Самсонов Г. В., Константинов В. И. Тантал и ниобий. М., 1959; Зеликман А. Н., Меерсон Г. А. Металлургия редких металлов. М., 1973.

В. А. Оболончик.

**НИОБИЙ** [Niobium; по имени древнегреч. мифологического персонажа Ниобеи (Νιόβη), дочери Тантала],

**Химический состав ниобиевого порошка**

Порошок	Содержание элементов, %																	
	Nb	Fe	Ti	Pb	Al	Si	W	Mo	Ni	Ta	Zr	H	O	C	F	K	Na	N
Электролитический	Основа	—	—	—	0,01	0,03	0,01	0,01	0,07	0,1	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,02	0,02	0,01
Восстановленный (по РЭТУ 1186—64)	»	0,08	0,03	—	—	0,03	—	—	—	0,4	—	—	0,5	0,2	—	—	—	0,1
Восстановленный (по РЭТУ 62—58)	»	—	0,3	0,3	—	0,09	—	—	—	—	—	—	0,2	—	—	—	—	—

Нб — хим. элемент V группы *периодической системы элементов*; ат. н. 41, ат. м. 92,9064. Ковкий металл светлого-серого цвета. В соединениях проявляет степени окисления +1, +2, +3, +4 и +5. Природных изотопов один —  $^{93}\text{Nb}$ . Из искусственно получаемых наибольшее значение имеет изотоп  $^{95}\text{Nb}$  с периодом полураспада 35 дней. Н. обнаружил (1801) англ. химик Ч. Хатчет в минерале, пайденном в Колумбии, назвав этот элемент колумбием. В 1844 нем. химик Г. Розе открыл новый элемент и назвал его ниобием. Позднее было установлено, что колумбий и ниобий — один и тот же элемент. Металлический Н. впервые получил (1866) швед. ученый Бломстрат; компактный пластичный Н. получил (1907) нем. химик В. фон Болтон. Пром. применение Н. развивается с 50-х гг. 20 в. Содержание Н. в земной коре  $1 \cdot 10^{-3}\%$ . В природе встречается вместе с танталом. Входит в состав около 100 минералов. Наиболее важные пром. минералы Н.: колумбит и танталит  $(\text{Fe}, \text{Mn}) [(\text{Ta}, \text{Nb}) \text{O}_3]_2$  (название зависит от преобладания ниобия или тантала), пирохлор  $(\text{Na}, \text{Ca} \dots)_2 (\text{Nb}, \text{Ti})_2 \text{O}_6 [\text{F}, \text{OH}]$  и лопарит  $(\text{Na}, \text{Ca}, \text{Ce} \dots)_2 (\text{Ti}, \text{Nb})_2 \text{O}_6$ . Кристаллическая решетка Н. объемноцентрированная кубическая с периодом  $a = 3,294 \text{ \AA}$ . Атомный радиус  $1,45 \text{ \AA}$ , ионный радиус  $\text{Nb}^{5+}$  равен  $0,66 \text{ \AA}$ . Плотность  $8,57 \text{ г/см}^3$ ;  $t_{\text{пл}}$   $2468^\circ \text{C}$ ;  $t_{\text{кип}}$   $5127^\circ \text{C}$ ; температурный коэфф. линейного расширения (т-ра  $0-100^\circ \text{C}$ )  $7,1 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$ ; коэфф. теплопроводности (т-ры  $20$  и  $600^\circ \text{C}$ )  $0,125$  и  $0,156 \text{ кал/см} \cdot \text{сек} \cdot \text{град}$ . Удельная теплоемкость при т-рах  $100$ ;  $1400$  и  $1600^\circ \text{C}$  равна соответственно  $0,065$ ;  $0,0797$  и  $0,08267 \text{ кал/г} \cdot \text{град}$ . Теплота плавления  $6,4 \text{ ккал/г-атом}$ ; теплота испарения  $170 \text{ ккал/г-атом}$ . Удельное электрическое сопротивление (т-ра  $0^\circ \text{C}$ )  $15,22 \cdot 10^{-6} \text{ ом} \cdot \text{см}$ . Температурный коэфф. электрического сопротивления (т-ра  $0-100^\circ \text{C}$ )  $3,95 \cdot 10^{-3} \text{ град}^{-1}$ . Т-ра перехода в сверхпроводящее состояние  $9,22 \text{ К}$ . Ионизационный потенциал  $6,77 \text{ эв}$ . Работа выхода электронов  $4,01 \text{ эв}$ . Н. парамагнитен. Мех. св-ва Н. зависят от чистоты и характера обработки.

Модуль нормальной упругости ниобия составляет  $11\,500 \text{ кгс/мм}^2$ ; модуль сдвига равен  $3750 \text{ кгс/мм}^2$ ; коэффициент Пуассона  $0,38$ ; твердость  $100-160 \text{ кгс/мм}^2$  (при чистоте  $99,9-99,7\%$ ) и  $40-50 \text{ кгс/мм}^2$  (металла высокой чистоты). У Н. технической чистоты предел прочности на растяжение  $35 \text{ кгс/мм}^2$ ; удлинение  $50\%$ ; сужение  $80\%$ . Предел текучести (т-ра  $20^\circ \text{C}$ )  $25,3 \text{ кгс/мм}^2$ . Сечение захвата тепловых нейтронов  $1,15 \text{ барн}$ . Н. стоек к действию соляной, серной, азотной и фосфорной к-т, «царской водки», а также органических к-т любой концентрации на холоду и при т-ре  $100-150^\circ \text{C}$ . Растворяется в плавиковой к-те, смесях плавиковой и азотной к-т, в горячей концентрированной серной к-те, в расплавленных щелочах и соде. Горячие растворы щелочей заметно разъедают металл. Стоек в расплавленных щелочных металлах и висмуте, противостоит действию расплавленного урана и его сплавов. Н. стоек на холоду в атмосфере воздуха, в соленой и пресной воде. Кислоты-окислители пассивируют металл. При повышенной т-ре Н. становится химически активным, способным поглощать водород, азот и др. газы с образованием твердых растворов и внедрения фаз. Окисляться начинает при т-ре выше  $300^\circ \text{C}$ . Углерод и углеродсодержащие газы при т-ре выше  $1200^\circ \text{C}$  взаимодействуют с образованием карбидов. С бором и кремнием Н. образует твердые тугоплавкие бориды и силициды. При комнатной температуре взаимодействует с фтором, выше т-ры  $200^\circ \text{C}$  — с хлором, выше т-ры  $250^\circ \text{C}$  — с бромом. При т-ре  $500-600^\circ \text{C}$  взаимодействует с серой и фосфором, образуя сульфиды и фосфиды. С переходными металлами IV—VI групп образует непрерывные ряды твердых растворов (за исключением хрома), по крайней мере при высокой т-ре. Самое распространенное соединение Н. — пятиокись  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  имеет кислотные св-ва; ниобиевые к-ты не выделены в свободном виде, но известны их соли — ниобаты. Произ-во металлического Н. из рудного сырья заключается в получении концентратов обогащением руд

(гравитационным методом с последующей флотацией, электромагн. или электростатической сепарацией); вскрытии концентратов (сплавлением со щелочами или карбонатами, обработкой серной или плавиковой к-той, хлорированием); переработке концентратов на окислы, фтористые комплексные соли и хлориды; разделении тантала и ниобия; очистке соединений ниобия (*дробной кристаллизацией* комплексных фтористых солей, экстракцией органическими растворителями, ректификацией хлоридов и др.); получении металлического Н. из его соединений. Осн. методы получения Н.: восстановление окислов углеродом (карботермический метод) или алюминием (алюмотермический метод); восстановление комплексных фтористых солей натрием; электролиз расплавленных солей; восстановление хлоридов магнием, натрием и водородом. Во всех методах, кроме алюмотермического, металл получают в виде порошка или губки. Если применяют алюмотермический метод, получают сплав Н. с алюминием, к-рый удаляют при вакуумной переплавке. Переработку порошков и губки в компактные пластичные заготовки осуществляют методами спекания, электродуговой вакуумной плавки, электроннолучевой плавки. Для получения Н. высшей чистоты прибегают к одному из наиболее эффективных методов — бестигельной зонной плавке с электроннолучевым нагревом в высоком вакууме. Н. выпускают в виде порошка, штабиков, слитков, прутков, листов, фольги, проволоки, бусовых труб или монокристаллических прутков. Спеченные и плавленные ниобиевые заготовки обрабатывают давлением на холоду с промежуточными *отжигами* для снятия *наклепа* в высоком вакууме или в хорошо очищенном инертном газе при т-ре 1000—1400° С. Высокая пластичность Н. позволяет применять все виды обработки давлением. Н. хорошо сваривается с титаном, медью, цирконием и др. металлами. Сварку ведут в вакууме или нейтральной среде, применяя различные виды дуговой и электроннолучевой сварки. При пайке на Н. предвари-

тельно наносят (электролитическим способом) слой меди или никеля. Н. в составе *феррониобия* служит легирующей добавкой к *нержавеющим* *сталлям*, стабилизирующей карбиды и предотвращающей *межкристаллитную коррозию*. Такими свойствами, как *тугоплавкость*, *жаропрочность*, *коррозионная стойкость*, относительно небольшое сечение захвата тепловых нейтронов, высокая т-ра перехода в сверхпроводящее состояние, определяется перспектива применения Н. в качестве конструктивного материала для реактивных двигателей и ракет, в хим. аппаратуростроении, в атомной энергетике, электровакуумной технике и радиоэлектронике. Н. может частично или полностью заменять более дефицитный тантал со значительным экономическим эффектом (он дешевле и почти вдвое легче тантала). См. также *Ниобия сплавы*.

*Лит.:* Горощенко Я. Г. Химия ниобия и тантала. К., 1965; Мальцев М. В., Байков А. И., Соловьев Б. Я. Технология производства ниобия и его сплавов. М., 1966; Зеликман А. Н., Меерсон Г. А. Металлургия редких металлов. М., 1973; Ниобий, тантал и их сплавы. Пер. с англ. М., 1966; Киффер Р., Браун Х. Ванадий, ниобий, тантал. Пер. с нем. М., 1968. Л. А. Третьяченко.

**НИОБИЯ СПЛАВЫ** — сплавы на основе *ниобия*. В пром. масштабах применяются с начала 50-х гг. 20 в. Отличаются высокой *жаропрочностью*, сравнительно небольшой *плотностью*, низким поперечным сечением захвата тепловых нейтронов (1,15 *барн/атом*), пластичны при обработке давлением и хорошо свариваются, стойки в некоторых кислотах и в расплавах щелочных металлов. При нагреве на воздухе и в др. окислительных средах подвержены окислению при т-ре выше 400° С. По мех. св-вам при рабочей т-ре различают низкопрочные сплавы, имеющие преимущество перед нелегированным ниобием при т-ре до 1100—1150° С; среднепрочные сплавы (применяемые до т-ры 1200—1250° С) и высокопрочные сплавы (применяемые при т-ре до 1250—1300° С, одновременно до т-ры 1450—1500° С). Низкопрочные сплавы содержат в качестве легирующих элементов гл. обр. титан, цирконий или гафний, иногда ванадий и тантал. Т-ра плавления таких спла-



ров в среднем 2260—2380° С, их хрупкие т-ры не превышают 1100—1150° С. При т-ре выше порога рекристаллизации прочность сплавов резко снижается. Основные отличительные особенности таких сплавов — повышенная пластичность при комнатной т-ре и высокая технологичность при обработке давлением. Среднепрочные сплавы, кроме титана, циркония и гафния, содержат тугоплавкие легирующие элементы — молибден, вольфрам и тантал, повышающие т-ру плавления и прочность при рабочих т-рах. Такие сплавы сравнительно легко обрабатывать давлением. Высокопрочные сплавы содержат в значительных количествах вольфрам и молибден (в сумме до 20—25%). Их т-ра плавления не ниже 2350—2370° С, т-ра начала рекристаллизации 1150 ÷ 1540° С, жаропрочность высокая. Некоторые из высокопрочных сплавов отличаются повышенным содержанием углерода, поэтому в их структуре, кроме тугоплавкого ниобиевого твердого раствора, имеются выделения карбидов (главным образом, ZrC), положительно влияющие на жаропрочность. Недостатки высокопрочных сплавов — пониженная пластичность при комнатной т-ре и низкая технологичность при обработке давлением. Осн. способ получения Н. с. — дуговая плавка с расходным электродом (в вакууме или аргоне). Для равномерного распределения легирующих элементов в высоколегированных сплавах используют двойной переплав или гарнисажную плавку с разливом в медные водоохлаждаемые (или графитовые без охлаждения) формы. Иногда (напр., если содержание элементов внедрения должно быть минимальным) применяют электроннолучевую плавку. Обработка ниобиевых слитков начинается с разрушения литой структуры прессованием (т-ра нагрева — 1100—1700° С — зависит от состава сплава), после чего их подвергают прокатке, волочению, штампованию, ротационной ковке или повторному прессованию. Листовую прокатку низко- и среднепрочных сплавов, а также изготовление труб протяжкой или прокаткой трубных заготовок, полученных предварительным прессованием, проводят в холодном со-

стоянии или с небольшим подогревом и применением спец. смазок. В процессе холодного деформирования осуществляют промежуточные отжиги для снятия внутренних напряжений и получения мелкого зерна. Из-за большой прочности и сравнительно небольшой пластичности высокопрочные сплавы прокатывают при высокой т-ре в защитных оболочках из нержавеющей стали, титана или молибдена. Одним из основных направлений в изучении Н. с. является создание низколегированных дисперсно-упрочненных сплавов (см. *Дисперсно-упрочненные материалы*), которые, обладая повышенной прочностью вследствие высокого объемного содержания дисперсной твердой фазы (карбидов, нитридов, окислов), сохраняют хорошую технологичность при обработке давлением. Температурный предел применимости таких сплавов определяется т-рой начала интенсивной коагуляции дисперсных фаз. Разработаны два оптимальных режима деформирования и термической обработки дисперсноупрочненных сплавов: деформирование при т-ре 1700—1900° С в состоянии однородного твердого раствора и быстрое охлаждение; отжиг при т-ре 1700—1900° С для перевода избыточных фаз в твердый раствор, закалка до комнатной т-ры и деформирование в холодном или теплом состоянии. Окончательная обработка при обоих режимах — старение при т-ре 900—1100° С (см. *Старение металлов*). Полуфабрикаты из Н. с. изготавливают в виде проволоки, лент, труб и прутков. Наряду с жаропрочными важное значение приобрели сверхпроводящие ниобиевые сплавы. Для сплавов системы ниобий — цирконий величина критического магнитного поля — до 80 кэс, плотность критического тока ( $4 \div 6$ )  $10^4$  а/см<sup>2</sup>, т-ра перехода в сверхпроводящее состояние — 11 К. К ним относятся также сплавы на основе систем ниобий — титан, ниобий — титан — цирконий и ниобий — олово. Жаропрочные Н. с. используют для изготовления емкостей со щелочными металлами в теплообменниках ядерных реакторов, а также некоторых спец. изделий,

напр. антенн космических кораблей. В электронной технике служат заменителями дефицитных тантала (экраны) и молибдена (напр., трубки). Сверхпроводящие Н. с. применяются в квантовых генераторах, термодерных установках, ускорителях и др.

#### Химический состав и свойства нирезистов

Марка чугуна	Содержание элементов, %							
	C	Si	Mn	P		Cr	Ni	Cu
				S	не более			
ЧН15Д7Х2	2,5—3,0	1,5—3,0	0,5—1,2	0,30	0,10	1,5—3,0	14—17	6,0—8,0
ЧН15Д3Ш	2,5—3,0	2,0—2,5	1,3—1,8	0,10	0,03	0,2—0,6	14—17	3,0—3,5
ЧН19Х3Ш	2,5—3,0	1,8—2,5	1,0—1,6	0,05	0,03	2,5—3,5	17—20	—

Примечание: *f* — стрела прогиба.

Лит.: Савицкий Е. М., Бурханов Г. С. Металловедение сплавов тугоплавких и редких металлов. М., 1971; Захаров М. В., Захаров А. М. Жаропрочные сплавы. М., 1972; Титов Т. Уилсон Дж. Тугоплавкие металлы и сплавы. Пер. с англ. М., 1969.

**НИРЕЗИСТ** [от *ни(жель)* и лат. *resisto* — сопротивляюсь] — чугун, легированный никелем, медью и хромом. Используется с 30-х гг. 20 в. Относится к аустенитным чугунам, отличается высокой коррозионной стойкостью, жаростойкостью, износостойкостью, большим или очень малым (в зависимости от хим. состава) коэфф. термического расширения, низкой магнитной проницаемостью и высоким удельным электрическим сопротивлением. Аустенитную металлическую основу получают легированием чугуна медью, хромом, марганцем и никелем. Введение меди, хрома и марганца позволяет снизить в чугуне содержание никеля, придать ему спец. св-ва. Так, чугун с пластинчатой формой графита марки ЧН15Д7Х2 характеризуется, помимо высокой коррозионной стойкости, повышенной износо- и жаростойкостью при высокой т-ре. Н. с повышенным содержанием марганца эксплуатируют при глубоком охлаждении, поскольку марганец понижает т-ру начала мартенситного превращения. Если в чугуне содержится 1% Mn,

образуется при т-ре — 93° С, если 1,5% Mn — при т-ре — 185° С. Высокими прочностными и пластическими св-вами отличается Н. с шаровидной формой графита (табл.). Св-ва чугуна улучшают модифицированием магнием, церием, лигатурами, содержащими магний, церий, редкоземельные металлы, и комплексными модификаторами. Н.

обладает повышенной стойкостью во мн. кислотах при нормальной т-ре, особенно в серной, уксусной и муравьиной, в морской воде, каустической соде, щелочах и солях. Н. выплавляют в вагранках и электр. печах. Чугун подвергают отжигу и нормализации. Для снятия внутренних напряжений используют отпуск. Чугун поддается заварке и пайке. Н. применяют в хим., нефтяной и пищевой пром-сти, электротехнике, машиностроении. Из него изготовляют рабочие части и корпуса насосов и турбокомпрессоров, гильзы, несущие кронштейны для кабелей, поршни установок и цилиндров компрессоров для сжиженных газов. Марки и хим. состав Н. приведены в ГОСТе 11849—66.

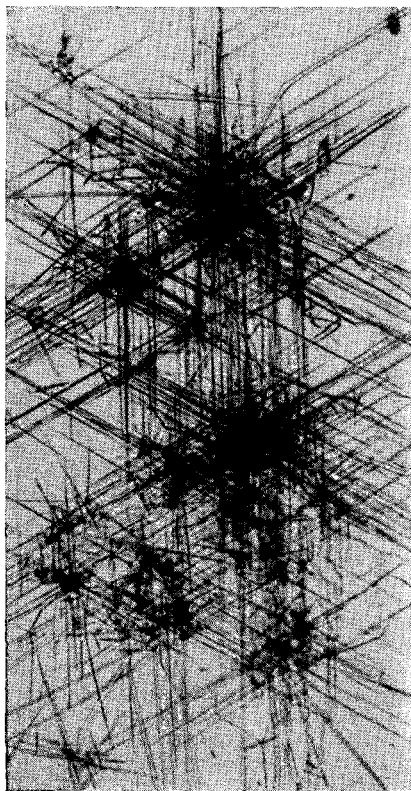
Лит.: Ващенко К. И., Софронов Л. Магний чугун. М.—К., 1960; Дятлова В. Н. Коррозионная стойкость металлов и сплавов. Справочник. М., 1964; Холл А. М. Никель в чугуне и стали. Пер. с англ. М., 1959.

А. А. Шейко.

**НИТЕВИДНЫЕ КРИСТАЛЛЫ**, у с ы — тонкие монокристаллы нитевидной формы. Основные способы их выращивания: осаждение из газовой фазы и кристаллизация из расплавов и растворов. Осаждением из газовой фазы получают кристаллы тугоплавких соединений, металлов и полупроводниковых материалов. Кри-

сталлы полупроводников и некоторых др. материалов выращивают и в закрытых системах (запаянных ампулах), используя хим. газотранспортные реакции. Направленной кристаллизацией металлических расплавов получают Н. к. упрочняющей фазы в высокопрочных композиционных материалах (напр., Ni — NbC, Co — TaC), кристаллизацией из раство-

$\sigma_{\text{п}},$ кгс/мм <sup>2</sup>	$f, \text{ м.м.}$	$\sigma_{\text{в}},$ кгс/мм <sup>2</sup>	$\delta, \%$	НВ
36	25	—	—	120—197
—	—	$\geq 35$	$\geq 4$	120—255
—	—	$\geq 40$	$\geq 5$	120—255



ра — гл. обр. щелочно-галогидные кристаллы. Механизмы роста Н. к. различны. В соответствии с дислокационным механизмом роста, аналогичным дислокационной (Франка) модели роста обычных монокристаллов, на вершине кристалла есть незарастающая ступенька, обусловленная либо осевой винтовой *дислокацией*, либо краевыми (смешанными) дислокациями при их особом расположении. Если к этой ступеньке присоединяются частицы, кристаллы растут в длину. Вещество к вершине кристалла поступает диффузионно вдоль боковой поверхности или непосредственно осаждается на эту вершину из газовой среды. По механизму пар — жидкость — твердое тело кристаллизация идет через промежуточную жидкую фазу, находящуюся на вершине кристалла в виде капли (наличие ступеньки на вершине не обязательно). Структуру Н. к. (рис.) исследуют с помощью дифракционной микрорентгенографии и электронной микроскопии, автоэмиссионной и ионной микроскопии, металлографических методов (см. *Металлографический анализ*). Структурное состояние зависит от размера кристалла: вероятность возникновения дефектов возрастает с увеличением его толщины. В очень тонких Н. к. ( $< 1 \text{ м.м.}$ ) часто нет дислокаций, у них высокосовершенная поверхность. В кристаллах больших размеров в процессе роста образуются дислокации, на поверхности таких кристаллов наблюдаются ступени роста и др. дефекты. Своеобразны фазовые превращения в кристаллах. Так, *мартенситные превращения*, протекающие в бездислокационных кристаллах кобальта, сопровождаются образованием рельефа на поверхности кристаллов и проходят в некоем температурном интервале. Процесс образования пластин новой фазы отличается очень высокой скоростью, между решетками двух фаз устанавливается определенное ориентационное соотношение. Однако в Н. к. кобальта дислокации препятст-

Нитевидные кристаллы окиси алюминия,  $\times 100$ .

вуют мартенситным превращением, к-рые в бездислокационных кристаллах, возможно, обусловлены изменением состояния кристаллической решетки вблизи т-ры фазового перехода. Полиморфное превращение (см. *Полиморфизм*) в кристаллах железа, несмотря на высокую т-ру равновесия фаз, также сопровождается появлением рельефа. Н. к. отличаются от обычных монокристаллов физико-механическими, магнитными и электрическими свойствами.

Так, диффузионная подвижность цинка в Н. к. меди значительно меньше, чем в обычных монокристаллах: при т-ре 600—700° С предэкспоненциальный фактор составляет  $1,1 \times 10^{-9}$  см<sup>2</sup>/сек, энергия активации диффузии 13 ккал/г-атом. Низкие значения предэкспоненциального фактора и энергии активации диффузии обуславливаются наличием совершенной поверхности у Н. к., что приводит к малой скорости образования вакансий. Механическая прочность различных нитевидных кристаллов приближается к нижнему пределу теоретической прочности на сдвиг. Так, прочность кристаллов окиси алюминия достигает 2800 кгс/мм<sup>2</sup>, карбида кремния — 3200, железа — 1300, кобальта — 600, меди — 450, никели — 300 кгс/мм<sup>2</sup>. С увеличением размера прочность Н. к. уменьшается, приближаясь к прочности обычных монокристаллов. Их упругая деформация составляет несколько процентов. Характерная особенность пластического разрушения Н. к. — распространение сдвига по одной системе скольжения. Кроме обычной статической, Н. к. (особенно очень тонкие) отличаются большой усталостной прочностью. Увеличение такой прочности с уменьшением размера обуславливается тем, что вероятность нахождения опасных дефектов в объеме и на поверхности снижается. Особые магн. св-ва объясняются высоким совершенством поверхности Н. к. Так, *коэрцитивная сила* тонких кристаллов железа достигает 500 э. С увеличением размера кристаллов поверхность ухудшается, отмечается зарождение доменов у поверхностных дефектов, что вызывает

уменьшение коэрцитивной силы. Взаимодействие стенок доменов с дефектами снижает скорость их перемещения. Удельное электрическое сопротивление у металлических Н. к. меньше, чем у обычных монокристаллов того же вещества. Н. к. используют для изучения механизмов пластического деформирования, растворения, окисления, испарения, для исследования ползучести, внутреннего трения, оптических и др. св-в. Их применяют также для получения новых композиционных материалов, создания приборов спец. назначения (напр., высокочувствительных терзодатчиков).

Лит.: Бережкова Г. В. Нитевидные кристаллы. М., 1969; Бокштейн С. З. Строение и свойства металлических сплавов. М., 1971; Монокристаллы волокон и армированные ими материалы. Пер. с англ. М., 1973.

И. М. Разумовский.

**НИТРАТЫ** (от греч. νίτρον — щелок, селитра) — соли азотной (нитратной) кислоты  $\text{HNO}_3$ . Были известны еще арабским алхимикам 8—9 вв. Осн. природные Н. — минералы: натриевая (или чилийская) селитра  $\text{NaNO}_3$ , калиевая селитра  $\text{KNO}_3$ . Все Н. хорошо кристаллизуются. Большинство их легко растворимы в воде, особенно в горячей; растворимость быстро уменьшается при охлаждении раствора, что используют для перекристаллизации солей. Наиболее трудно растворимы Н. бария и свинца, некоторые комплексные Н., напр.  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_3$ , и Н. органических оснований, напр. Н. нитрона  $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_4 \cdot \text{HNO}_3$  (практически нерастворим в воде и применяется для количественного весового определения нитрат-иона). Н. натрия, калия, рубидия, цезия, серебра, таллия, бария и свинца выделяются из водных растворов безводными; Н. лития и большинства двухзарядных катионов кристаллизуются с тремя — шестью молекулами кристаллизационной воды при обычной т-ре и с девятью молекулами при низкой т-ре; Н. трехзарядных катионов кристаллизуются с девятью молекулами воды. Кристаллогидраты Н., а также  $\text{NaNO}_3$  и особенно  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  гигроскопичны. Н., образованные слабыми основаниями, сильно гидролизуют в водных растворах, поэтому их кристаллизуют из растворов, содержащих избыток азотной кислоты (для

подавления гидролиза и уменьшения растворимости Н.). При нагревании кристаллогидратов Н. на воздухе улетучиваются вода, азотная к-та, окислы азота и образуются вначале основные соли, а затем окислы металла. При нагревании безводных Н. щелочных и щелочноземельных металлов выделяется кислород и полу-каются нитриты, напр.  $2\text{KNO}_3 \rightarrow 2\text{KNO}_2 + \text{O}_2$ . Н. металлов, стоящих в ряду напряжений до меди включительно, при нагревании разлагаются с образованием кислорода, окисла металла и двуокиси азота, напр.  $2\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow 2\text{PbO} + 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$ . Н. ртути и серебра выделяют металл, напр.  $2\text{AgNO}_3 \rightarrow 2\text{Ag} + 2\text{NO}_2 + \text{O}_2$ . Большинство солей двух- и трехзарядных катионов разлагаются до т-ры их распада. В нейтральных и слабоокислительных растворах Н. не проявляют окислительных св-в. В сильно щелочных растворах они восстанавливаются активными металлами (цинком, алюминием) до аммиака, напр.  $\text{NaNO}_3 + 4\text{Zn} + 7\text{NaOH} \rightarrow \text{NH}_3 + 4\text{Na}_2\text{ZnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Сухие Н. при повышенной т-ре или в расплаве являются сильными окислителями и с горючими веществами образуют легко воспламеняющиеся, быстро сгорающие и взрывчатые смеси. Н. двух- и трехвалентных металлов, особенно лантаноидов, способны образовывать хорошо кристаллизующие двойные соли:  $2\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{M}(\text{NO}_3)_2 \times \times 24\text{H}_2\text{O}$ , где М — магний, цинк, марганец, кобальт, никель и др. Для Н. аммония, калия, рубидия и цезия известны также соединения с  $\text{HNO}_3$ , напр.  $\text{KNO}_3 \cdot \text{HNO}_3$ ,  $\text{KNO}_3 \times \times 2\text{HNO}_3$ . Н. неокрашенных металлов бесцветны. Н. аммония, щелочных и щелочноземельных металлов наз. с е л и т р а м и. Н. получают: действием азотной к-ты на металлы, окислы, гидроокиси и карбонаты металлов; реакциями обмена; действием  $\text{NO}_2$  или нитрозных газов (при наличии воды) на основания или карбонаты. Н. применяют в различных отраслях пром-сти. Так, Н. аммония используют в произ-ве взрывчатых веществ, для получения закиси азота  $\text{N}_2\text{O}$ , а также как удобрение; Н. калия — для изготовления черного пороха, как окислитель в пиротехнике (для сигнальных огней, зажигатель-

ных средств), для произ-ва спичек, получения нитрита  $\text{KNO}_2$ ; в смеси с др. Н. — для закалочных ванн высокотемпературных бань при металлообработке; Н. серебра — в произ-ве светочувствительных фото- и киноагентов, зеркал, для гальванического серебрения металлических изделий; Н. алюминия, хрома и железа — в текстильной пром-сти как протраву при крашении, для получения катализаторов и ферритов.

Лит.: Мининвич М. А. Соли азотной кислоты (нитраты). М.—Л., 1946; Проценко П. И., Разумовская О. Н., Брыкова Н. А. Справочник по растворимости нитритных и нитратных солевых систем. Л., 1971; Некрасов Б. В. Основы общей химии, т. 1—2. М., 1973; Позин М. Е. Технология минеральных солей, ч. 2. Л., 1974; Справочник по расплавленным солям, т. 3. Пер. с англ. Л., 1974. В. Л. Павлов.

**НИТРИД БОРА**, BN — соединение бора с азотом. Существует в трех модификациях: гексагональной  $\alpha$ -BN, кубической  $\beta$ -BN и гексагональной плотноупакованной  $\gamma$ -BN. При обычных условиях образует гексагональный Н. б. — порошок белого цвета. Кристаллическая структура его подобна структуре графита. Иногда эту модификацию наз. б е л о й с а ж е й, б е л ы м г р а ф и т о м. Периоды решетки гексагонального Н. б.:  $a = 2,504 \text{ \AA}$ ,  $c = 6,661 \text{ \AA}$ . Плотность  $2,29 \text{ г/см}^3$ , плавится при т-ре  $3000^\circ \text{C}$  (под давлением азота), удельное электрическое сопротивление  $10^{13} \text{ ом}\cdot\text{см}$ , коэфф. термического расширения  $2 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$ . Кубический Н. б. синтезируют из гексагонального (т-ра порядка  $1200\text{—}2000^\circ \text{C}$ , давление  $45\text{—}75 \text{ кбар}$ ) при наличии катализаторов (щелочных и щелочноземельных металлов). Гексагональный Н. б. может превращаться в кубический и прямым фазовым переходом, но при более высокой т-ре (порядка  $2200\text{—}3700^\circ \text{C}$ ) и давлении  $115\text{—}130 \text{ кбар}$ . Монокристаллы кубического Н. б. прозрачны, с желтовато-зеленоватым, красноватым оттенком или черные, поликристаллический Н. б. — черного цвета. Кристаллическая структура его — гранецентрированная кубическая, типа сфалерита, аналогична

решетке алмаза с периодом  $3,615 \pm 0,001 \text{ \AA}$ . Плотность  $3,44\text{--}3,49 \text{ г/см}^3$ , удельное электрическое сопротивление от  $10^3$  до  $10^7 \text{ ом}\cdot\text{см}$ , коэфф. термического расширения — около  $(3\text{--}4) 10^{-6} \text{ град}^{-1}$ ,  $H = 9250 \text{ кгс/мм}^2$ . Гексагональный плотноупакованный Н. б. получают в результате фазового превращения из гексагонального при  $t$ -ре от  $200$  до  $2200^\circ\text{C}$  и давлении  $115\text{--}130 \text{ кбар}$ . В поликристаллическом состоянии он черного цвета. Кристаллическая структура — гексагональная плотноупакованная, типа вюрцита, с периодами решетки  $a = 2,55\text{--}2,58 \text{ \AA}$  и  $c = 4,24 \text{ \AA}$ . Плотность  $1,8 \text{ г/см}^3$ . Характер хим. связи между атомами бора и азота в сетках гексагонального и гексагонального плотноупакованного Н. б., а также в решетке кубического Н. б. преим. ковалентный, между сетками — металлический. Кубический и гексагональный плотноупакованный Н. б. при норм. условиях существуют в метастабильном состоянии и при нагревании выше  $t$ -ры  $1000^\circ\text{C}$  легко переходят в гексагональный. В химическом отношении Н. б. (все его кристаллические модификации) стойкий в нейтральных и восстановительных газовых средах, окисляется особенно быстро сухим кислородом и углекислым газом при  $t$ -ре  $700\text{--}800^\circ\text{C}$  с образованием  $\text{B}_2\text{O}_3$  и  $\text{N}_2$ . Трудно растворим в воде, не разлагается к-тами и растворами щелочей. Стойкий к расплавам меди, серебра, золота, олова, свинца, висмута и др. металлов, химически не взаимодействующих с компонентами твердой фазы (бором или азотом). Не смачивается этими расплавами. Вступает в химич. реакции при высоких  $t$ -рах (в нейтральной среде при  $t$ -ре  $800^\circ\text{C}$  и выше) с титаном, цирконием, хромом, ванадием и др. переходными металлами с образованием в зоне контакта Н. б. — расплав промежуточного слоя фаз *нитридов* и *боридов* переходных металлов. Н. б. растворим в жидких металлах группы железа. Окисленная поверхность Н. б. хорошо смачивается на воздухе при  $t$ -ре  $750^\circ\text{C}$  и выше расплавами окислов, стеклами. Гексагональный Н. б.

стойкий к действию шлаков на воздухе даже при  $t$ -ре  $1600\text{--}2000^\circ\text{C}$ . Из гексагонального Н. б. изготавливают высокоогнеупорные материалы (см. *Огнеупорные материалы*), полупроводниковые материалы, электроизоляционные материалы, поглотители нейтронов. Он служит сухой смазкой в узлах трения. Кубический и гексагональный плотноупакованный Н. б. близки по физико-мех. св-вам к алмазу и применяются в основном в произ-ве сверхтвердых инструментальных и абразивных материалов, а также материалов полупроводниковых. К торговым маркам синтетических сверхтвердых инструментальных и абразивных материалов на основе кубического Н. б. относятся боразон (США), эльбор и кубонит (СССР), а также материал на основе гексагонального плотноупакованного Н. б. — гексанит (СССР). Из эльбора, кубонита и гексанита изготавливают инструменты (шлифовальные крути, резцы, правящие карандаши и др.), полупроводниковые приборы, порошки и пасты. Режущие элементы из эльбора и гексанита выпускают под назв. эльбор-Р и гексанит-Р и применяют, напр., в резцах для чистового и получистового точения закаленных сталей и чугунов.

Лит.: Самсонов Г. В. Нитриды. К., 1969; Бакуль В. Н., Прихна А. И. Состав, структура и свойства кубического нитрида бора. «Синтетические алмазы», 1971, № 1; Найдич Ю. В. Контактные явления в металлических расплавах. К., 1972; Эллиот Р. П. Структуры двойных сплавов. т. 1. Пер. с англ. М., 1970. Г. А. Колесниченко.

**НИТРИДЫ** — соединения азота с электроположительными элементами, гл. обр. с металлами. Различают нитриды ионные (или солеобразные), неметаллические (или ковалентные) и металлоподобные. Ионные Н. образуются сильноэлектроположительными металлами I и II групп периодической системы элементов ( $s$ -элементами, к к-рым относятся щелочные металлы, бериллий, магний, щелочноземельные металлы, металлы подгрупп меди и цинка). В соответствии с ионным типом связи формулы этих Н. отвечают обычным валентностям элементов (напр.,  $\text{Li}_3\text{N}$ ,  $\text{K}_3\text{N}$ ,  $\text{Ca}_3\text{N}_2$ ). Н. щелочных металлов — малостойкие соединения; при обычной  $t$ -ре стойки лишь в сухом воздухе и водороде; при  $t$ -ре порядка  $300\text{--}$

350° С разлагаются на элементы; под действием воды легко разлагаются с образованием аммиака (как все ионные соединения), напр.  $\text{Na}_3\text{H} + 3\text{H}_2\text{O} = 3\text{NaOH} + \text{NH}_3$ ; легко реагируют с хлором, фосфором, серой, с разбавленными к-тами; при нагревании в водороде переходят в гидриды. Н. бериллия, магния и щелочноземельных металлов более стойки, при нормальной т-ре на воздухе не изменяются; разлагаются на элементы при т-ре плавления или еще более высокой т-ре (табл. 1); некоторые Н. (напр.,  $\text{Be}_3\text{N}_2$ ) очень медленно разлагаются в кипящей воде, другие (напр.,  $\text{Mg}_3\text{N}_2$ ) легко разлагаются при обычной т-ре во влажном воздухе. Н. металлов подгруппы меди стойки на воздухе, но Н. золота и серебра взрываются при трении или ударе. Н. цинка разлагается водой, разбавленными к-тами, на воздухе довольно стоек, Н. кадмия и ртути — взрывчатые вещества. Ионные Н. получают непосредственным взаимодействием металлов с азотом или аммиаком (напр.,  $\text{LiN}_3$  при т-ре 450—460° С,

$\text{Zn}_3\text{N}_2$  — при т-ре 500—600° С,  $\text{Be}_3\text{N}_2$  — при т-ре 500° С), гидридов с азотом, легковосстанавливаемых окислов металлов с аммиаком (напр.,  $3\text{Cu}_2\text{O} + 2\text{NH}_3 = 2\text{Cu}_3\text{N} + 3\text{H}_2\text{O}$  при т-ре 250—280° С) или разложением высших азотистых соединений металлов — азидов. Все ионные Н. отличаются высоким удельным электрическим сопротивлением и являются полупроводниковыми материалами с различными значениями ширины запрещенной зоны, например для  $\text{Cu}_3\text{N}$  она составляет 0,23 эв, для  $\text{Zn}_3\text{N}_2$  — 0,09 эв. Неметаллические Н. образуются при соединении азота с *sp*-элементами (бором, алюминием, кремнием, галлием, германием и др.). Они, как и ионные Н., обычно отвечают ф-лам нормальной валентности (напр.,  $\text{GaN}$ ,  $\text{InN}$ ,  $\text{BN}$ ,  $\text{AlN}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ). Плавятся с разложением (табл. 2). Отличаются исключительно высокой хим. стойкостью в агрессивных средах, значительной

Таблица 1. Кристаллическая решетка и свойства ионных нитридов

Нитрид	Кристаллическая решетка	$D$ , г/см <sup>3</sup>	$t_{\text{пл}}$ , °С	$t_{\text{разл.}}$ , °С	$\rho$ , ом·см
$\text{Li}_3\text{N}$	Гексагональная	1,28	845	300—350	$8,2 \cdot 10^4$ (т-ра 446°С)
$\text{Na}_3\text{N}$	Ромбическая	1,85	Разлагается	300	—
$\text{Cu}_3\text{N}$	Кубическая гранецентрированная	5,84	»	450	$6 \cdot 10^2$ (т-ра 20°С)
$\text{Zn}_3\text{N}_2$	То же	6,22	»	700—750	$4,5 \cdot 10^3$ (т-ра 20°С)
$\text{Be}_3\text{N}_2$	»	2,72	2200	2240	—
$\text{Mg}_3\text{N}_2$	»	2,74	Разлагается	1500	$2 \cdot 10^6$ (т-ра 20°С)

Примечание: Т-ра плавления нитрида лития ( $\text{Li}_3\text{N}$ ) дана под давлением азота.

Таблица 2. Кристаллическая решетка и свойства неметаллических нитридов

Нитрид	Кристаллическая решетка	$D$ , г/см <sup>3</sup>	$t_{\text{пл}}$ , °С	$t_{\text{разл.}}$ , °С	$\rho$ , ом·см
$\text{AlN}$	Гексагональная плотноупакованная	3,12	2400	2200	$10^{13}$ (т-ра 20°С)
$\alpha\text{-BN}$	Гексагональная	2,29	3000	2500	$10^{13}$ (т-ра 20°С)
$\beta\text{-BN}$	Кубическая	3,45	—	—	Диэлектрик
$\gamma\text{-BN}$	Ромбическая	1,80	—	—	—
$\text{Si}_3\text{N}_4$	Гексагональная	3,18	1900	1800	$10^{13}$ — $10^{14}$

Примечание: Т-ра плавления нитрида алюминия ( $\text{AlN}$ ) дана под давлением азота.

термостойкостью при быстром и частом изменении т-ры, а также огнеупорностью. Неметаллические Н. получают действием азота или аммиака на порошкообразные простые элементы, напр.  $3\text{Si} + 2\text{N}_2 = \text{Si}_3\text{N}_4$ . При использовании трудноизмельчаемых в порошок легкоплавких *sp*-элементов (напр., галлия и индия) к мелко нарезанным кусочкам металла добавляют т. н. разрыхлители — азотсодержащие вещества, напр.  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ , легко разлагающиеся при нагревании; продукты их разложения барботируют через расплавленный металл, облегчая доступ к нему азота. Вторым способом получения неметаллических Н. является восстановление окислов соответствующих *sp*-элементов при одновременном действии азота:  $\text{B}_2\text{O}_3 + 3\text{C} + \text{N}_2 = 2\text{BN} + 3\text{CO}$ . Третьим (основным) способом получения неметаллических Н. являются реакции в газовой фазе, напр.  $\text{AlCl}_3 + \text{NH}_3 = \text{AlN} + 3\text{HCl}$ . Неметаллические Н. используют для футеровки металлургических устройств, электролизных ванн, защитных чехлов термопар, при изготовлении лодочек для металлизационных установок, сопел для распыления металлов, тиглей

для получения чистых металлов и сплавов, а также для конструкционных элементов в газотурбостроении, энергетике, космической технике. Широкое применение получили кубический нитрид бора — как инструментальный материал для обработки металлов, камня, пластмасс, а также вюрцитобразный Н. бора, являющийся самым эффективным материалом инструментов для обработки сталей (под пром. назв. гексанит или исмит). Неметаллические Н. используют как полупроводниковые и электроизоляционные материалы, графитообразный Н. бора является сухой смазкой, материалом биологической защиты от ядерного излучения (гелий, образующийся при действии нейтронов на бор, не скапливается в решетке, а удаляется из нее, не изменяя формы и целостности защитных устройств). Металлоподобные Н. образуются переходными металлами, атомы к-рых имеют нестроенные внутренние *d*- и *f*-оболочки. Для таких Н. характерно наложение нескольких типов хим. связи, гл. обр. металлической и ионной, а участие в образовании связей не только внешних, но и внутренних электронов нестроенных оболочек обусловливает, как правило, несоответствие хим. состава этих соединений ф-лам норм. валентности. Высо-

Таблица 3. Кристаллическая решетка; области гомогенности и свойства металлоподобных нитридов

Нитрид	Кристаллическая решетка	Область гомогенности, ат. % N	$D$ , г/см <sup>3</sup>	$H$ , кгс/мм <sup>2</sup>	$t_{\text{пл}}$ , °C	$\rho$ , мком·см
TiN	Кубическая гранецентрированная	37,5—50	5,43	2000	3200	25
ZnN	То же	46—50	7,09	1850	2980	21
HfN	»	—	13,84	2150	3000	33
V <sub>3</sub> N	Гексагональная плотноупакованная	25—33	5,97	1900	—	123
VN	Кубическая гранецентрированная	41—50	6,04	1520	2050	85
Nb <sub>2</sub> N	Гексагональная плотноупакованная	28,5—33,5	8,23	1720	2420	142
NbN	То же	50—50,6	8,40	1650	2300	78
Ta <sub>2</sub> N	»	28,5—31,0	15,81	1220	2050	263
TaN	»	44,5—47,3	15,46	1080	3087	128
Cr <sub>2</sub> N	»	32,0—33,0	6,51	1570	1650	84
CrN	Кубическая гранецентрированная	—	6,14	1093	1500	640
Mo <sub>2</sub> N	То же	32—33	9,44	630	895	20



ная прочность связей выражается в высоких  $t$ -рах плавления, твердости, хим. стойкости. Металлоподобные Н. — металлические проводники (отличающиеся высокой *теплопроводностью*), *парамагнитные материалы*; некоторые из них — сверхпроводники (напр., NbN переходит в сверхпроводящее состояние при  $t$ -ре 15 К, MoN — при  $t$ -ре 12 К). Есть Н. с каталитическими св-вами. В структурном отношении металлоподобные Н. представляют собой *внедрения фазы* с кубической и гексагональной структурой. Пластичность этих Н. выше, чем прочих аналогичных твердых и хрупких соединений, — *карбидов, боридов, силицидов*. Характерным для металлоподобных Н. является их существование в широких областях гомогенности (табл. 3). Металлоподобные Н. получают гл. обр. непосредственным действием азота или аммиака на порошки металлов при  $t$ -ре 800—1200° С, восстановлением их окислов углем или иными восстановителями в среде

азота (напр.,  $\text{TiO}_2 + 2\text{C} + \frac{1}{2}\text{N}_2 = \text{TiN} + 2\text{CO}$ ), а также синтезом из газовой фазы (напр.,  $\text{TiCl}_4 + \frac{1}{2}\text{N}_2 = \text{TiN} + 2\text{Cl}_2$ ). Многие металлоподобные Н. служат в *композиционных материалах* упрочнителями пластичной металлической матрицы (основы материала), не снижающими слишком сильно ее пластичность, поскольку сами отличаются некоторой пластичностью. *Азотированием* поверхностного слоя металлических изделий получают нитридные покрытия, обладающие высокой *твердостью, износостойкостью, коррозионной стойкостью*, что используется в машиностроении для поверхностного упрочнения деталей машин и механизмов.

Лит.: Юргенсон А. А. Азотирование в энергомашиностроении. М., 1962; Самсонов Г. В. Нитриды. К., 1969; Самсонов Г. В. Неметаллические нитриды. М., 1969; Кипарисов С. С., Левинский Ю. В. Азотирование тугоплавких металлов. М., 1972; Елютин В. П. [и др.]. Высокотемпературные материалы, ч. 1—2. М., 1972—73; Самсонов Г. В., Эпик А. П. Тугоплавкие покрытия. М., 1973; Гольдшмидт Х. Дж. Сплавы внедрения, в. 1. Пер. с англ. М., 1971. [Г. В. Самсонов.]

**НИТРИРОВАНИЕ** — то же, что и *азотирование*.

**НИТРОЦЕМЕНТАЦИЯ**, газовое *цианирование* — диффузионное насыщение поверхности изделий из стали (чугуна) одновременно углеродом и азотом в газовой среде; вид *химико-термической обработки*. Насыщение в расплавленных солях, содержащих углерод и азот, наз. *цианированием*. Н. повышает *твердость, износостойкость и выносливость материалов*, а иногда и *коррозионную стойкость*. Совместное насыщение стали углеродом и азотом объединяет *цементацию и азотирование* в один процесс и может осуществляться из твердой, жидкой или газовой среды. Повышение содержания азота в поверхностном слое снижает температурную область существования гамма-железа и способствует интенсивному *науглероживанию* стали при более низких  $t$ -рах, чем в процессе цементации. При низкой  $t$ -ре (500—700° С) сталь насыщается преим. азотом, при высокой (820—960° С) — углеродом. Фазы, образующиеся в диффузионных слоях, изоструктурны фазам в азотированных слоях и имеют карбонитридный характер —  $\text{Fe}_2(\text{NC})$ ,  $\text{Fe}_3(\text{NC})$ ,  $\text{Fe}_4(\text{NC})$ , азотисто-углеродистые *феррит, аустенит и мартенсит*. Низкоуглеродистые стали насыщают при  $t$ -ре 820—960° С (высокотемпературная Н.), улучшаемые среднеуглеродистые и высоколегированные инструментальные стали — при температуре 550—600° С (низкотемпературная Н.). Для получения слоя толщиной 0,15—0,35 мм цианирование ведут в ваннах, содержащих 20—25% NaCN, 25—30% NaCl и 25—50%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Продолжительность насыщения 30—90 мин. При окислении цианистого натрия кислородом воздуха выделяющиеся в расплавленной ванне атомарный углерод и азот диффундируют в сталь. Цианирование при  $t$ -ре 820—860° С позволяет закалывать изделия непосредственно из ванны, получая в слое азотисто-углеродистый мартенсит. После *закалки* следует низкотемпературный (160—200° С) *отпуск*. Твердость цианированного слоя после термической обработки 58—62 HRC. Слой толщиной 0,5—2,0 мм получают при  $t$ -ре 930—960° С

в ванне, содержащей 8% NaCN, 82% BaCl<sub>2</sub> и 10% NaCl. Продолжительность насыщения 1,5—6 ч. Для уменьшения потерь тепла и угара солей зеркало ванны покрывают слоем графита. При глубоком цианировании сталь в большей степени насыщается углеродом (до 0,8—1,2%) и в меньшей степени азотом (0,2—0,3%). Высокая т-ра процесса вызывает рост зерен, и для их измельчения необходим повторный нагрев. Структура цианированного слоя после закалки и низкотемпературного отпуска отличается от структуры цементованного тем, что на поверхности цианированного слоя образуется карбонитридная *эпсилон-фаза* толщиной 0,02—0,03 мм. Преимущества цианирования перед цементацией: меньшее время для получения слоя одинаковой толщины, меньшие деформация и *коробление* изделий сложной формы, более высокое сопротивление изнашиванию и *коррозии металлов*. Недостаток цианирования — высокая стоимость и токсичность солей. Более совершенна собственно Н., заключающаяся в нагреве изделий до т-ры 850—870° С в газовой смеси, состоящей из науглероживающего газа и аммиака. Процесс ведут в контролируемой эндотермической среде, к к-рой добавляют 5—15% природного газа и 3—10% аммиака. В качестве насыщающей среды применяют и триэтаноламин (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>3</sub>N, вводимый каплями в рабочее пространство шахтной печи. Слой толщиной 0,25—1,0 мм получают за 2—10 ч. После

насыщения следует закалка, осуществляемая либо непосредственно из печи с подсуживанием до т-ры 800—825° С, либо после повторного нагрева, а затем низкотемпературный отпуск (160—180° С). Твердость слоя 60—62 HRC. Н. отличается от газовой цементации более низкой т-рой процесса (850—870 вместо 930—960°С), обеспечивающей получение слоев меньшей толщины и с большим сопротивлением изнашиванию и *коррозии*, а также меньшим деформированием и короблением изделий. В отличие от цианирования при Н. не нужно применять дорогостоящие и токсичные соли, можно регулировать содержание углерода и азота в слое, дозируя состав насыщающей среды, можно обрабатывать крупные изделия и использовать более производительное технологическое оборудование. Подобно цементации в твердом карбюризаторе, насыщение стали углеродом и азотом можно проводить и в твердой среде, используя древесный уголь, желтую кровяную соль K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> (30—40%) и соду Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (до 10%). Этот процесс мало производителен и применяется там, где нет спец. оборудования для обработки изделий в газовой и жидких средах. Н. используют для увеличения долговечности и надежности деталей машин.

Лит.: Минкевич А. Н. Химикотермическая обработка металлов и сплавов. М., 1965; Гуляев А. П. Металловедение. М., 1966; Лахтин Ю. М., Леонтьева В. П. Материаловедение. М., 1972. А. В. Белоцкий.

**НИХАРД** [от *ни(кель)*, *х(ром)* и лат. *ard(eo)* — горю] — чугун, легированный хромом и никелем; вид *изно-*

#### Химический состав и свойства нихардов

Нихард	Содержание элементов, %								$\sigma_B$ , кгс/мм <sup>2</sup>	HB
	C	Cr	Si	Mn	Ni	S	P	Cu		
Нихард мартенситный	2,7—3,6	1,5—2,6	0,4—0,7	0,4—0,7	3,0—5,0	≤0,15	≤0,30	—	26—40	600
Нихард-1	3,2—3,6	1,5—2,5	0,4—0,8	0,3—0,5	3,3—4,8	—	—	—	28—42	550—650
Нихард-2	2,7—3,2	1,4—2,5	0,4—1,0	0,3—0,5	3,5—5,0	—	—	—	32—52	525—675
Нихард-4	2,8—3,2	7,5—9,0	1,5—2,0	0,4—0,6	5,5—6,5	≤0,10	≤0,06	—	—	—
Нихард с медью	2,7—3,6	2,0	0,4—0,7	0,4—0,7	≤3,5	≤0,15	≤0,30	≤1,5	—	—

стойкой чугуна. Начал использоваться с 30-х гг. 20 в. в США. В литом состоянии отличается мартенситной (см. *Мартенсит*) металлической основой с участками *аустенита* и *бейнита* и включениями сложных эвтектических карбидов. Хром повышает его *твердость* и *износостойкость* вследствие стабилизации карбидов и аустенита, никель подавляет образование *перлита* в литой структуре. В стандартном Н. соотношение хрома и никеля составляет  $\sim 1 : 3$ . Подобно *белым чугунам* Н. обладает *низкой пластичностью* и *теплопроводностью*, *большой усадкой* и склонностью к образованию *трещин*. Кроме Н. мартенситного, различают высокоуглеродистый с повышенной износостойкостью (марки Нихард-1) и низкоуглеродистый с повышенной прочностью (марки Нихард-2), а также Н. марки Нихард-4 с повышенным содержанием хрома и Н. с медью (табл.). С целью экономии дефицитного никеля некоторые чугуны легируют медью. Для снятия литейных напряжений чугун подвергают *отжигу*. Н. выплавляют в электродуговых или индукционных печах, используют также дуплекс-процесс. Н. плохо поддается мех. обработке. Скорость резания неотожженного Н. не превышает 15—25 м/мин при подаче 0,3—0,4 мм/об и глубине резания 4—5 мм. Из Н. изготавливают изделия, эксплуатируемые в условиях интенсивного абразивного изнашивания: шары, валки и футеровочные броне-плиты размолочных мельниц, улитки вентиляторов, колена трубопроводов, импеллеры. Н. марки Нихард-4 используют для изготовления изделий массивного сечения.

Лит.: Гарбер М. Е. Отливки из белых износостойких чугунов. М., 1972.

Н. Г. Руденко.

**НИХРОМ** [от *ни(кель)* и *хром*] — жаростойкий сплав никеля с хромом; один из *никелевых сплавов*. Запатентован (1905) в США. Содержит 65—80% Ni, 10—30% Cr. Легируют сплав кремнием (до 1,5%) или алюминием (до 3,5%), микродобавками редко-и щелочноземельных элементов. Наиболее распространен сплав, содержащий  $\sim 20\%$  Cr. В СССР выпускают сплавы марок Х20Н80-Н, Х20Н75Ю и ХН70Ю. Н. отличается редким сочетанием высокой *жаростойкости* (до

т-ры  $1250^\circ\text{C}$ ) и значительного *электрического сопротивления* ( $1,05\text{—}1,40\text{ ом}\cdot\text{мм}^2/\text{м}$ ); т-ра его плавления  $1370\text{—}1420^\circ\text{C}$ , плотность  $8,2\text{—}8,4\text{ г/см}^3$ , предел прочности на растяжение  $66\text{—}100\text{ кгс/мм}^2$ , относительно удлинение в умягченном состоянии 15%. Он менее жаростоек, но более жаропрочен и удобен в эксплуатации, чем *хромаль*. Обладает достаточно высокой технологической *пластичностью* в горячем и холодном состоянии, хорошо поддается сварке и обработке резанием. Полуфабрикаты из него изготавливают в основном в виде проволоки и ленты. Н. применяют для изготовления нагревательных элементов электр. печей и бытовых приборов, изделий, эксплуатируемых при высокой т-ре и небольших мех. нагрузках, иногда — реостатов. Разработаны сложнoleгированные Н. с малым темпер. коэфф. электр. сопротивления ( $< 2\cdot 10^{-5}\text{ град}^{-1}$ ), которые применяют для изготовления прецизионных резисторов (напр., сплав марки Х20Н75Ю). Эти сплавы превосходят *манганин* по величине электр. сопротивления, *коррозионной стойкости* и интервалу рабочих т-р ( $20\div 300^\circ\text{C}$ ). Н., в котором часть никеля замещена железом, наз. *ферронихромом*. Хим. состав сплава марки Х20Н80-Н регламентирует ГОСТ 12766—67, сплава марки Х20Н75Ю — ТУ—14—1—1053—74, сплава марки ХН70Ю — ЧМТУ 340 — 68. См. также *Прецизионные сплавы*.

Лит.: Прецизионные сплавы. Справочник. М., 1974.

Л. Л. Жуков.

**НОБЕЛИЙ** [Nobelium; по имени швед. инженера А. Нобеля (А. Nobel), основателя фонда международных (нобелевских) премий], No — искусственно полученный радиоактивный хим. элемент; ат. н. 102; относится к *актиноидам*. Назв. предложено группой амер., англ. и швед. ученых, сообщивших (1957) о синтезе изотопа 102-го элемента с массовым числом 253 или 251 и периодом полураспада около 10 сек. Проверка амер. учеными (А. Гиорсо и др.) в Беркли (США) и советскими физиками (Г. Н. Флеровым и др.) в Дубне (СССР) показала ошибочность этого сообще-

ния. Правильные данные о 102-ом элементе и его хим. св-вах были получены (1963—66) в Дубне Г. Н. Флеровым и его сотрудниками, к-рые предложили для 102-го элемента название «Жолиотий» (по имени франц. ученого Ф. Жолио-Кюри). Известны девять изотопов Н. с массовыми числами 251—259 и периодами полураспада соответственно  $0,8 \pm 0,3$ ;  $4,5 \pm 1,5$ ;  $95 \pm 10$ ;  $65 \pm 15$ ;  $180 \pm 20$ ;  $3,7 \pm 0,5$ ;  $23 \pm 2$ ;  $0,0012$  сек (спонтанное деление) и  $1,5 \pm 0,5$  ч. Наиболее долгоживущий изотоп получен (1970) в Ок-Ридже (США) при облучении изотопа  $^{248}\text{См}$  ускоренными ионами тяжелого  $^{18}\text{О}$ . Другие изотопы (с массовыми числами от 251 до 258) образуются в микроколичествах (сотни атомов) при облучении урана, плутония, америция и кюрия ускоренными ионами углерода, азота, кислорода и неона. По хим. св-вам Н. близок к фермию и калифорнию. Хлорид Н. мало летуч, в водных растворах наиболее стойкая степень окисления +2, действием сильных окислителей можно получить  $\text{No}^{3+}$ , но не выше.

Лит.: Флеров Г. Н. Синтез и исследование свойств элемента 102. «Атомная энергия», 1968, т. 24, в. 1; Флеров Г. Н., Друин В. А., Плева А. А. Устойчивость тяжелых ядер и граница периодической системы элементов. «Успехи физических наук», 1970, т. 100, в. 1; Флеров Г. Н., Звара И. Химические элементы второй сотни. Дубна, 1971.

В. Л. Павлов.

**НОМАГ** (сокращенно от английского non-magnetic — немагнитный) — чугуун, легированный никелем и марганцем; вид немагнитного чугуна. Используется с начала 20 в. Относится к аустенитным чугунам (табл.). В некоторых чугунах содержится медь, частично заменяющая дефицитный

никель. В структуре Н.—печажидельное количество свободных карбидов, вследствие чего он отличается низкой магнитной проницаемостью и высоким удельным электрическим сопротивлением. Н. с шаровидной формой графита характеризуется высокими прочностными и пластическими св-вами. Мех. св-ва чугуна улучшают модифицированием магнием и лигатурами, содержащими магний, церий и редкоземельные металлы, а также комплексными модификаторами. Н. обладает хорошей жаропрочностью при т-ре, не превышающей  $350^\circ\text{С}$ . Низкая магн. проницаемость и высокое удельное электр. сопротивление обуславливают незначительные потери электр. мощности. Так, потеря электр. мощности зажима из Н. с шаровидной формой графита составляет 13 в при силе тока 1000 а. В то же время потеря электр. мощности зажима из ковкого чугуна составляет 32 в при силе тока 500 а и 169 в при силе тока 1000 а. Выплавляют Н. в основном в электр. печах. Подвергают отжигу и нормализации. Для снятия внутренних напряжений используют отпуск. Н. применяют в электротехнической пром-сти. Из чугуна с пластинчатой формой графита изготавливают крышки масляных выключателей, кабельные муфты, кронштейны, литые изделия железнодорожных сигнальных систем, из чугуна с шаровидной формой графита — зажимы для линий электр. передач, нажимные кольца статоров турбогенераторов.

Лит.: Довгалевский Я. М. Чугуны с особыми свойствами. М., 1957; Гиршович Н. Г. Кристаллизация и свойства чугуна в отливках. М.—Л., 1966; Шейко А. А. Получение и свойства немагнитных чугунов с шаровидной формой графита. К., 1970.

А. А. Шейко.

**НОРМАЛИЗАЦИЯ** (франц. normalisation — упорядочение) в термодинамике

#### Химический состав и свойства номагов

Номаг	Содержание элементов, %						
	C	Si	Mn	S	P	Ni	Cu

С пластинчатой формой графита

2,7—3,5 2,0—3,2 5—10 >0,07 >0,07 10—5 0—5

С шаровидной формой графита

2,8—3,2 2,2—3,2 5—8 >0,02 0,03—0,10 12—7 0—3

обработка стали, заключающаяся в нагреве ее до  $t$ -ры на  $30-50^\circ\text{C}$  выше критических точек  $A_{с3}$  или  $A_{сг}$ , выдержке при этой  $t$ -ре и последующем охлаждении на спокойном воздухе. Придает стали однородную мелкозернистую структуру, улучшая тем самым ее св-ва. Скорость охлаждения при Н. ( $180-250$  град/ч) выше, чем при перекристаллизационном отжиге, что обуславливает несколько большее переохлаждение аустенита, распад его при более низких  $t$ -рах и, следовательно, повышение дисперсности смеси феррита с цементитом. В процессе Н. частично подавляется выделение феррита в доэвтектоидных сталях (см. *Эвтектоид*) и избыточного цементита в сталях заэвтектоидных. Прочность и твердость нормализованной стали выше, чем отожженной, несколько выше ее ударная вязкость, но ниже пластичность. Это различие в свойствах усиливается с повышением содержания углерода. Структура, образующаяся после Н. обычной углеродистой стали, состоит из перлита и феррита (доэвтектоидная сталь), перлита (эвтектоидная сталь), перлита и цементита (заэвтектоидная сталь). Скорость охлаждения на воздухе, зависящая от массы изделия и отношения его поверхности к объему, влияет на структуру и св-ва нормализованной стали. Для низкоуглеродистых сталей Н. применяют как более простой вид обработки, чем отжиг. Несколько повышая твердость, она обеспечивает более чистую поверхность стали при резании. В процессе обработки среднеуглеродистых сталей вместо закалки и высокого отпуска нередко прибегают к нормализации, поскольку она проще и вызывает меньшую деформацию изделий, чем закалка. Неответственные изделия из средне-

углеродистой стали отличаются после Н. удовлетворительными мех. свойствами. Н. высокоуглеродистых (заэвтектоидных) сталей устраняет цементитную сетку, возникающую при медленном охлаждении с  $t$ -ры выше  $A_{сг}$ . Во всех сталях в результате Н. снимаются напряжения, исправляются структурные дефекты (см. *Дефекты металлов*) после штампования,ковки или прокатки. Часто Н. применяют для общего измельчения структуры перед закалкой. Получающийся при этом более дисперсный эвтектоид облегчает быстрое образование гомогенного аустенита (см. *Гомогенная структура*) в процессе последующего нагрева под закалку. Если охлаждают на воздухе легированные стали, распад аустенита происходит в температурном интервале ниже перлитного превращения. В результате возникают заметные напряжения и значительно повышается твердость, поэтому такие стали подвергают высокому отпуску при  $t$ -ре  $550-680^\circ\text{C}$ . Если охлаждение легированных сталей на воздухе приводит к образованию структуры мартенсита, как, напр., в стали марки 18ХНВА, то такой процесс не является нормализацией. Н. применяют чаще, чем отжиг, поскольку она более производительна, может быть осуществлена на меньших производственных площадях с меньшим количеством оборудования (печи используют только для нагрева и выдержки при  $t$ -ре нормализации) и рабочей силы. Н. проводят в печах непрерывного и периодического действия, листовую сталь обрабатывают в высокопроизводительных проходных роликовых печах. Для Н. используют также камерные печи с выдвижным подом и колаковые печи (для толстых листов спец. назначения). По технологии проведения к Н. близка одна из термических обработок. В процессе такой обработки сталь нагревают и выдерживают так же, как и при Н., а охлаждают в струе воздуха, обеспечивающей повышенную скорость охлаждения; структурные превращения происходят в районе изгиба  $S$ -кривой изотермического распада аустенита.

$\sigma_B$ , кгс/мм <sup>2</sup>	$\sigma_T$ , кгс/мм <sup>2</sup>	$\alpha_H$ , кгс·м/см <sup>2</sup>	НВ
14—21,6	—	—	120—150
40—46,5	28—34	10—22	120—150

Одипарную термическую обработку применяют, если стремятся избежать закалки, но пужно получить твердость несколько выше, чем при нормализации. В структуре получают сорбит или троостит без проведения

Лит.: В л а н т е р М. Е. Металловедение и термическая обработка. М., 1963; Б о л х о в и т и н о в Н. Ф. Металловедение и термическая обработка. М., 1965; Г у л я е в А. П. Металловедение. М., 1966; Н о в и к о в И. И. Теория термической обработки металлов. М., 1974; Л а х т и н Ю. М. Металловедение и термическая обработка металлов. М., 1977. Ю. Г. Дорофеев.

# О

**ОБЕЗУГЛЕРОЖИВАНИЕ СТАЛИ** — обеднение поверхностных слоев стали углеродом. Обусловливается взаимодействием углерода стали с кислородом, с влажным водородом, а также со смесью окиси углерода и уголекислоты (при определенном соотношении такая смесь может способствовать и *науглероживанию* стали). Безуглероженные участки появляются прежде всего в местах *ликвации*, в металле со строчечной структурой, при наличии грубого зерна и ферритной сетки. Безуглероживание при термообработке, ковке или прокатке в окислительной среде происходит, если скорость *диффузии* углерода к поверхности стали превышает скорость окисления металла. Если этого не наблюдается, углерод и сталь окисляются одновременно, что сопровождается образованием *окалины*. Различие в скоростях *диффузии* углерода в *альфа-фазе* и *гамма-фазе* определяет взаимосвязь между процессами обезуглероживания и *окалинообразования*. Безуглероживание, происходящее в интервале  $t_1$  и  $A_3$  (см. *Диаграмму состояния железо — углерод*), способствует образованию *феррита*, и дальнейшая диффузия углерода протекает в объемноцентрированной кубической решетке *альфа-фазы*. Скорость *диффузии* углерода при этом выше, чем при  $t_2$ , превышающей  $t_3$ , когда углерод диффундирует в *ранецентрированной кубической решетке* *гамма-фазы* и преобладает процесс *окалинообразования*. Дальнейшее

повышение  $t_4$  (выше  $980^\circ \text{C}$ ) приводит к значительному ускорению *диффузии* углерода в *гамма-фазе* и к преобладающему развитию обезуглероживания. Безуглероживание, вызываемое водородом, начинает проявляться при  $t_5$  более низкой, чем обусловливаемое кислородом. Кроме того, если кислород обезуглероживает лишь поверхность стали, водород, разрыхляя *границы зерен*, проникает в глубь металла. Поэтому крупнозернистая структура обезуглероживается быстрее. Значительно сильнее обезуглероживание, вызываемое влажным водородом и усугубляемое предварительным деформированием, поскольку активность водорода с повышением  $t_6$  и давления возрастает значительно быстрее, чем кислорода. Безуглероживание в интервале  $t_7$  —  $A_2$  сопровождается постепенным превращением исходных зерен *гамма-фазы* в ферритные зерна, растущие в направлении *диффузии* атомов углерода, и образованием характерной структуры *столбчатых кристаллов феррита* (см. *Столбчатая структура*), рост  $k_8$  в деформированном металле происходит скорее, чем в недеформированном. *Карбиды* в спец. сталях заметно препятствуют развитию этого процесса. Поскольку в стали, обезуглероженной выше  $t_9$   $A_3$ , ферритные зерна образуются только после охлаждения от  $t_9$  термообработки, они ориентированы произвольно. Безуглероживание иногда может быть полезным. Так, оно протекает довольно быстро при

отжига стали в техническом форматуе ( $10^{-2}$ — $10^{-3}$  мм рт. ст.). Это обстоятельство (взаимодействие углерода с остаточным кислородом и водородом среды отжига) используют для рафинирования некоторых легированных сталей. С этой же целью обезуглероживание применяют для уменьшения ваттных потерь в трансформаторной стали, подвергая металл отжигу во влажном водороде. Соотношение давлений водяных паров и водорода такое, чтобы осн. металл не окислялся. Однако в большинстве случаев обезуглероживание — нежелательное явление. Оно, например, обуславливает неравномерную и неполную восприимчивость инструментальных сталей к закалке. При знакопеременных нагрузках в обезуглероженных незакалившихся участках («мягковинах») появляются усталостные трещины. Если обезуглероженный слой достигает большой (соизмеримой с толщиной изделия) глубины, заметно уменьшается прочность (напр., клапанных сталей), повышается чувствительность стали к межкристаллитной коррозии под напряжением (особенно при наличии азота). Для предупреждения обезуглероживания и борьбы с ним используют различные способы. Значительно обезуглероженный слой удаляют травлением рыхлой окалины, к-рую иногда создают специально предварительным повторным отжигом в сильно окислительной среде. Кроме того, такой слой удаляют шлифованием или восстанавливают в нем исходную концентрацию углерода, подвергая изделие реставрационной цементации, т. е. отжигу в восстановительных углеродсодержащих средах. Сталь предохраняют от обезуглероживания отжигом в защитной среде сухого конвертированного аммиака. Легирование стали небольшими добавками алюминия также способствует понижению ее склонности к обезуглероживанию.

Лит.: Белякова М. Н. [и др.]. Зависимость структуры и механических свойств нержавеющей стали от отжига в вакуумной и воздушной средах. «Металлофизика», 1975, № 58; Гудремон Э. Специальные стали, т. 1. Пер. с нем. М., 1966. О. А. Шматко.

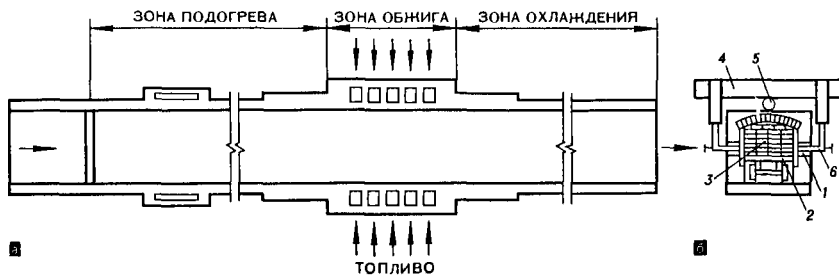
**ОБЖИГ** — термическая обработка, заключающаяся в нагреве материалов, выдержке их при макс. т-ре и

охлаждении до комнатной т-ры. Прimenяется с глубокой древности. Сопровождается реакциями разложения — при обработке природного сырья, содержащего структурную воду, карбонаты и сульфаты; реакциями окисления или восстановления — при выгорании органических примесей (например, в глинах), взаимодействии с углеродом и активными газами (водородом, окисью углерода, аммиаком, кислородом), а также реакциями минералообразования, происходящими между исходными компонентами или между продуктами термического разложения сложных природных минералов. Кроме того, в процессе О. происходят фазовые превращения: образование новых фаз (соединений, твердых растворов), частичное плавление материалов, испарение и полиморфные превращения (см. Полиморфизм). В чистых материалах фазовые превращения обусловлены только полиморфизмом. В зависимости от условий и предполагаемого использования материала полиморфные превращения могут быть желательными (напр., при термообработке динаса превращение кварца в кристобалит и тридемит повышает стойкость изделий) и нежелательными (превращение моноклинной модификации двуокиси циркония в тетрагональную при т-ре около  $1000^{\circ}\text{C}$  происходит с отрицательным объемным эффектом, что приводит к растрескиванию огнеупорных изделий из этой двуокиси). В материалах более сложного хим. состава фазовые превращения могут оказывать как положительное (напр., реакционное спекание карбида кремния с чистыми кремнием и углеродом), так и отрицательное (напр., муллитовое перерождение в алюмосиликатных огнеупорах) влияние. О. применяют для превращения мелкозернистых и порошкообразных материалов в кусковое (компактное) состояние, получая из полуфабрикатов изделия определенной фазовой состава с заданными структурными, физ. и хим. св-вами. Руды обжигают, чтобы перевести ценные составные части или ненужные либо вредные примеси в удобную для использова-

ния или удаления форму. Цель термообработки нерудных материалов заключается в разрушении кристаллической структуры вследствие термического разложения составных элементов с образованием в конечном счете более плотного, однородного (*шамота*) либо более активного (низкоожженных *каолинов*, негашеной *известки*) продукта или полуфабриката. *Керамические материалы* и *керамико-металлические материалы* обжигают для получения изделий определенной формы и размеров с необходимым уровнем прочностных, физ. или хим. свойств, т. е. обжигом здесь завершается технологический цикл. Уплотнение материала в процессе О. сопровождается изменением размера и формы пор и зерен, *рекристаллизацией*, уменьшением *пористости* в результате переноса материала от одной части структуры к другой. Осн. механизмами переноса при спекании большинства материалов являются *диффузия* и вязкое течение. В соответствии с преобладающим влиянием того или иного механизма различают твердофазное спекание (без участия жидкой фазы), характерное для чистых материалов (*карбидов*, металлов, *нитридов*, *окислов*), и спекание с участием жидкой фазы — расплава, равновесного с твердой фазой. Спекание с участием жидкой фазы наблюдается при О. многофазных смесей, содержащих компоненты или *эвтектики*, плавящиеся при т-рах обжига. Усадка при О. составляет от нескольких до 30—40 объемных процентов. Изделия с большой усадкой обжигают в условиях, исключающих возможность трения материала о материал, неравномерность их нагрева. Св-ва обожженных изделий опреде-

ляются не только хим. составом и св-вами исходных материалов, характером процессов их изготовления, но и режимом обжига. Допустимые скорости изменения т-ры при нагреве и охлаждении, макс. т-ра О. и время выдержки зависят от природы физико-химических процессов и времени, необходимого для их завершения. Т-ры О. большинства материалов составляют 600—2000° С. Для снижения этих т-р материалы тонко измельчают и тщательно смешивают, вводят минерализаторы и добавки, активирующие спекание. Среда, в к-рой осуществляют О., может быть активной или инертной по отношению к материалам и происходящим в них процессам. Выбирают ее в зависимости от свойств исходных материалов и конечного продукта. Для О. используют окислительные, восстановительные, нейтральные газовые и твердые (засыпки) среды, сочетания этих сред, а также вакуум. О. в окислительных средах подвергают большинство материалов окисного класса (*огнеупорные* и *рудные материалы*, *цемент*). Восстановительные среды (*водород*, *окись углерода*, *аммиак*, смесь *водорода* с *окисью углерода*) используют для обработки *керамико-металлических материалов*, при синтезе *карбидов* из *окислов*. О. в нейтральных средах (*аргоне*, *гелии*, *азоте*) применяют, если необходимо уменьшить или исключить влияние газовой среды на обжигаемые материалы (*в аргоне*, *гелии*), либо поддерживать равновесие газовой среды и обжигаемого материала (напр., в *азоте* при спекании и синтезе *нитридов*). О. в вакууме подвергают практически

Схема туннельной печи для обжига кирпича: а — план; б — разрез; 1 — топка; 2 — вагонетка; 3 — обжигаемый сырец; 4 — газопровод; 5 — трубопровод для подогретого воздуха; 6 — газовая горелка.





все материалы, за исключением летучих или легко диссоциирующих в вакууме. Для О. применяют нагревательные печи, подразделяемые на печи для обжига руд, огнеупорных и керамических материалов, цемента и т. д. Чаще всего применяют печи непрерывного действия, в к-рых материалы последовательно перемещают относительно неподвижных тепловых зон (подогрева, выдержки, охлаждения). Иногда применяют печи периодического действия. Источниками тепла в печах служат хим. энергия топлива (топливные, в т. ч. пламенные и эксплуатируемые по слоевому режиму печи) или электр. энергия. В пламенных печах, подразделяемых на туннельные (рис.), конвейерные, многоканальные щелевые, роликовые и трубчатые (вращающиеся), используют газообразное, жидкое или пылевидное топливо. В рабочем пространстве печей материалы проталкиваются либо свободно движутся в наклонных вращающихся барабанах. Из печей, эксплуатируемых по слоевому режиму, больше всего распространены шахтные с плотным (фильтрующим) слоем, печи с ожигенным кипящим слоем и печи со взвешенным слоем обрабатываемого материала. В шахтных печах все рабочее пространство заполнено сыпучими материалами, в состав к-рых входит и сжигаемое кусковое топливо. Печи с ожигенным и взвешенным слоями, характеризующиеся большой производительностью и высокой степенью автоматизации, применяют для обработки измельченных и пылевидных материалов. Технич.-экономические показатели топливных печей, кроме печей с кипящим слоем, невысоки. Кроме того, эти печи загрязняют окружающую среду газами и пылью, вследствие чего там, где это возможно, их заменяют электрическими, совершенствуют системы пыли- и газоочистки и методы утилизации тепла. Перспективны О. под давлением и О. с использованием хим. реакций, а также сочетание этих способов.

**Лит.:** Павлин В. А., Молчанов Н. Г., Соломенцев С. Л. Металлургические печи. М., 1969; Кайнарский И. С. Процессы технологии огнеупоров. М., 1969; Мамыкин П. С., Стрелов К. К. Технология огнеупоров. М., 1970; Бураков Г. С. Основы технологии керамики и искусственных пористых заполнителей.

М., 1972; Зеликман А. Н., Меерсон Г. А. Металлургия редких металлов. М., 1973; Общая металлургия. М., 1973; Кингери У. Д. Введение в керамику. Пер. с англ. М., 1967.

В. Н. Павликов.

**ОБСИДИАН** [по имени римлянина Обсия (лат. Obsius, Obsidius), к-рый открыл эту породу в Эфиопии] — вулканическая горная порода, главным образом кислого состава, состоящая из стекла и микролитов *полевых шпатов*. Синонимы: вулканическое стекло, витроф и р. В зависимости от хим. состава стекла и порфировых вкрапленников выделяют О. липаритовый, трахитовый, дацитовый, плагиоклазовый, санидинитовый и др. Хим. состав О. (%):  $\text{SiO}_2$  —  $65 \div 75$ ;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  —  $11 \div 16$ ;  $\text{FeO}$  —  $0,3 \div 3,0$ ;  $\text{Na}_2\text{O}$  —  $3 \div 5$ ;  $\text{K}_2\text{O}$  —  $3 \div 5$ ;  $\text{CaO}$  —  $0,3 \div 2,0$ ;  $\text{MgO}$  —  $0,3 \div 1,0$ ;  $\text{H}_2\text{O}$  — до 1. Большая часть воды образует гидроксильные группы, небольшая часть воды — адсорбционная. Текстура флюидальная, полосчатая, массивная. Структура витрофировая, сферолитовая, порфировая. *Плотность* 2,330—1,467 г/см<sup>3</sup>; *природная пористость* 0,5—1,30%. Цвет серый, дымчатый, черный, бурый, пятнистый. Блеск стеклянный, излом раковистый. О. образуется в результате кристаллизации кислых лав в условиях, препятствующих удалению воды. Месторождения приурочены к областям альпийского геосинклинального вулканизма и третичной и четвертичной платформенной вулканической активности. В геосинклинальных отложениях О. в виде целых горизонтов и краевых частей потоков входит в состав мощных толщ вместе с пеплами, *пемзой* и *туфами*. Используется в произ-ве вспученного перлита и в качестве поделочного камня.

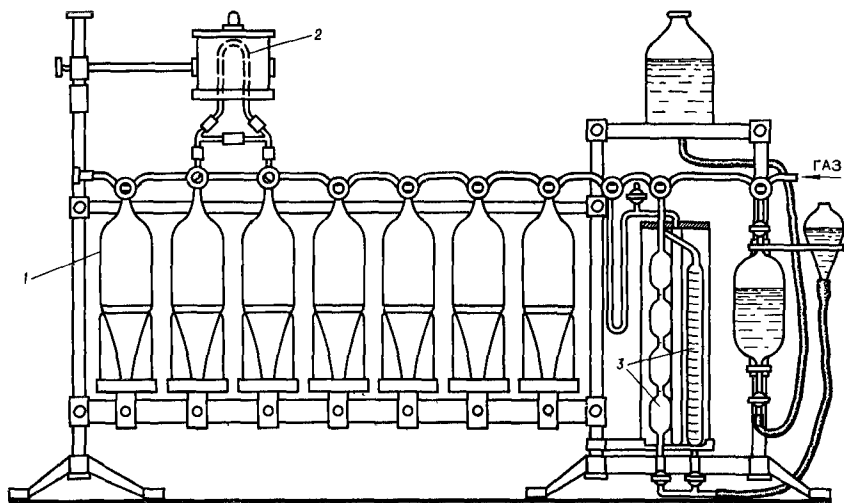
**Лит.:** Петров В. П., Наседкин В. В. Перлит и другие кислые природные вулканические стекла как горные породы и промышленное сырье. В кн.: Петрография и минералогия месторождений перлита, керамического сырья и слюды. М., 1961; Перлит и вермикулит. М., 1962; Левинсон-Лессинг Ф. Ю., Струве Э. А. Петрографический словарь. М., 1963; Справочник физических констант горных пород. Пер. с англ. М., 1969.

И. Б. Щербаков.

**ОБЪЕМНЫЙ АНАЛИЗ** — количественный анализ материалов, основанный на измерении объемов реактивов, определяемых компонентов или осадков. Используется с конца 17 в. Различают титриметрический О. а., предусматривающий измерение объема реактива точно известной концентрации, израсходованного на реакцию с определяемым веществом; газовый О. а., основанный на измерении объема выделившегося газа или на избирательном удалении из газовой смеси (конденсацией либо поглощением соответствующими поглотителями) определяемого компонента с последующим измерением уменьшения объема газовой смеси; седиментационный О. а., по которому измеряют объем осадков. Титриметрический О. а. является вариантом *титриметрического анализа*. Газовый О. а. по количеству взятой для исследования газовой смеси подразделяют на макроанализ (ок. 100 мл газа), полумикроанализ (2—10 мл), микроанализ (1 мл и менее) и ультрамикроанализ (0,001—0,0001 мл газа). К микроанализу относится также определение очень малых (порядка 1 мкг/л) концентраций газа. Для газового О. а. применяют газоанализатор (рис.), избирательно абсорбирующий (см. *Абсорбция*) составные

части газа в сосудах, каждый из которых заполнен тем или иным (в зависимости от цели анализа) поглотителем с последующим измерением уменьшения объема газа при помощи бюретки. Так,  $\text{CO}_2$  поглощается раствором  $\text{KOH}$ ;  $\text{O}_2$  — раствором пирогаллола;  $\text{CO}$  — аммиачным раствором  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$ . Определению горючих компонентов газа часто предшествует их сжигание на катализаторе  $\text{SiO}$  в различных условиях или на платиновом либо палладиевом катализаторе. Выделившийся  $\text{CO}_2$  определяют затем газоабсорбционным методом. Газовый О. а. часто является ускоренным (газообъемное определение углерода в металлах занимает ок. 4—6 мин), а по точности удовлетворяет требованиям к маркировочным анализам. Преимущество седиментационного О. а. перед *гравиметрическим анализом* заключается в быстроте выполнения, поскольку отпадает необходимость в фильтровании и промывании осадка. В ультрамикроанализе (см. *Ультрамикрохимический анализ*) седиментационный О. а. позволяет проводить определение, когда взвешивание затруднено или практически невозможно. Обычно операции седиментационного О. а. (осаждение и центрифугирование)

Схема газоанализатора, используемого в газовом объемном анализе: 1 — сосуд с поглотителем; 2 — катализатор; 3 — бюретка.

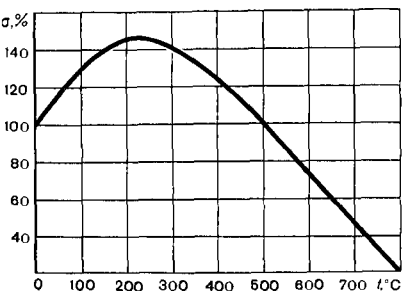


осуществляяют в одной и той же центрифужной пробирке, нижняя часть которой представляет собой градуированный капилляр. В процессе анализа осадок собирается в градуированной части и в зависимости от его количества образуется столбик, по высоте которого судят о количестве осажденного вещества. Для седиментационного О. а. в микрохим. варианте достаточно располагать 0,1—1 мг определяемого вещества; погрешность определения может достигать 2—5% (см. также *Седиментационный анализ*). О. а. находит применение при определении состава металлов, сплавов, горных пород и др.

Лит.: Коренман И. М. Количественный микрохимический анализ. М.—Л., 1949; Соколов В. А. Методы анализа газов. М., 1958; Крешков А. П. Основы аналитической химии, кн. 2. М., 1970. В. В. Спиваковский.

**ОГНЕСТОЙКОСТЬ** — способность материала сохранять физико-механические свойства при воздействии огня в условиях пожара. У одних материалов (*доломита, известняка, мрамора*) воздействие огня вызывает хим. разложение, другие материалы (*алюминий*) плавятся, третьи (*бетон, гранит, сталь*) деформируются. Так, бетон под воздействием высокотемпературного пламени частично теряет прочность от внутренних напряжений, возникающих вследствие различия температурного коэфф. линейного расширения цементного камня и крупного *заполнителя*. Кроме того, при т-ре выше 500° С начинается разложение гидрата окиси кальция в структуре цементного камня. Одновременно разрыхляются зерна кварца в песке и крупном за-

В зависимости прочности бетона колонны от температуры, характеризующая его огнестойкость.



полнителем из-за энантиотропного перехода модификации кремнезема из бета-кварца в альфа-кварц, что сопровождается значительным увеличением объема материала. О. характеризуется пределом огнестойкости — продолжительностью (в часах) сопротивления воздействию огня до потери прочности. Этот предел определяется испытанием образцов в спец. камере, где тепловой режим поддерживают по стандартной кривой температура — время. Наибольшим пределом О. обладает *глиняный кирпич*. Предел О. незащищенных металлических конструкций — 0,5 ч; железобетонных конструкций — 1—2; бетонных конструкций — 2—5 ч. Незащищенные металлические конструкции огнестойки до т-ры 600° С, бетонные конструкции с гранитным заполнителем — практически до т-ры 500° С (рис.). Предел О. металлических конструкций повышают с помощью облицовок (*кирпич, пустотелая керамика*) и штукатурок (*гипсовые плиты, растворы и др.*). Предел О. железобетонных конструкций повышают, увеличивая толщину бетонного слоя и подбирая состав бетона.

Лит.: Воробьев В. А., Комар А. Г. Строительные материалы. М., 1971. О. П. Мчедлов-Петросян.

**ОГНЕУПОРНОСТЬ** — свойство материала противостоять, не расплавляясь, воздействию высоких т-р. Показателем О. обычно служит т-ра, под влиянием к-рой образец испытуемого материала в виде трехгранной усеченной пирамиды (называемой «конусом») размягчается и деформируется так, что его вершина касается основания. У большинства *огнеупорных материалов*, представляющих собой многокомпонентные системы, напр. у *шамота и динаса*, эта т-ра не тождественна т-ре плавления. У таких материалов появление расплава (ликвидус) наблюдается при т-рах более низких, чем т-ра исчезновения кристаллической фазы (солидус). О. и т-ра плавления тождественны только для однокомпонентных систем, напр. для высокоогнеупорных материалов из чистых окислов, у к-рых ликвидус и солидус близки. Одна и та же степень размягчения материала

может быть достигнута как быстрым нагревом до высоких т-р ( $1800^{\circ}\text{C}$ ), так и длительным воздействием более низких т-р. В связи с этим О. материала определяют не прямым измерением оптическим пирометром, а сравнением с О. стандартных керамических конусов-пироскопов. О. материала считается равной О. того конуса-пироскопа, к-рый одновременно с испытуемым образцом коснулся вершиной огнеупорной подставки, в к-рую вмонтированы испытуемые образцы и соответствующие конусы-пироскопы. Форма конусов-пироскопов такая же, как и испытуемых образцов — трехгранная усеченная пирамида (высота 30, стороны 8 и 2 мм). В процессе испытания образцы и контролируемые конусы-пироскопы (не более шести) устанавливают на подставку из пластичной огнеупорной массы таким образом, чтобы одна из сторон была вертикальной, и нагревают в печи до т-ры  $1500^{\circ}\text{C}$  со скоростью  $10\text{--}13^{\circ}\text{C}$  в минуту, а начиная с т-ры  $1500^{\circ}\text{C}$  — со скоростью около  $5^{\circ}\text{C}$ . Чтобы добиться более точных результатов, материал, из к-рого изготавливают образцы, измельчают в порошок, проходящий без остатка через сито с ячейкой 0,2 мм (900 отв/см<sup>2</sup>). Формуют образцы без

давления в разъемной форме. Для изготовления образцов из непластичных материалов (песка, шамота и др.) в качестве пластификатора применяют 10—15%-ный водный раствор декстрина. Точность определения О. обычно  $\pm 10\text{--}15^{\circ}\text{C}$  до т-ры 1600—1700°С и 25—50°С — при более высокой т-ре.

Лит.: Дудеров Г. Н. Практикум по технологии керамики и огнеупоров. М., 1953.  
С. Г. Тресвятский.

**ОГНЕУПОРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ**, огнеупоры — неметаллические материалы, отличающиеся повышенной огнеупорностью. Различают собственно О. м. с огнеупорностью от 1580 до  $1770^{\circ}\text{C}$  и высокоогнеупорные материалы с огнеупорностью выше  $1770^{\circ}\text{C}$ , в т. ч. и высшей огнеупорности (выше  $2000^{\circ}\text{C}$ ). К собственно О. м. относятся динасовые, кварцевые, полукислые и шамотные; к высокоогнеупорным — высокоглиноземистые, доломитовые, форстеритовые, хромитовые, карборундовые; к материалам высшей огнеупорности — магнезитовые (периклазовые), шпильные, хромомagneзитовые, магнезито-хромитовые, циркониевые, цирконовые, коксовые, графитовые, из чистых окислов и материалы на основе бескислородных тугоплавких соединений (табл. 1). Динасовые огнеупоры состоят в основном из кремнезема (в виде тридимита и крис-

Таблица 1. Свойства огнеупорных материалов

Материал	Огнеупорность, °C	Пористость, %	Т-ра деформирования (нагрузка 2 кгс/см <sup>2</sup> ), °C	
			Т-ра начала деформирования	Т-ра деформирования на 40% по высоте
Динасовый	1710—1730	20—25	1640—1660	1640—1660
Полукислый	1610—1710	20—30	1300—1400	1450—1500
Шамотный	1610—1750	24—30	1250—1400	1500—1600
Высокоглиноземистый	1780—1800	10—30	1480—1520	1610—1770
Магнезитовый (периклазовый)	>2000	<25	1500	1600
Хромомagneзитовый	>2000	<24	1450	1550
Магнезито-хромитовый	>2000	<23	1500	1650
Графитовый	>2600	27—38	—	—

гобалита) с небольшим количеством окиси кальция. Изготавливают их из молотых кварцитов прессованием и обжигом при  $t$ -ре  $1400-1500^{\circ}\text{C}$  (см. также Динас). Кварцевые огнеупоры содержат около 99%  $\text{SiO}_2$ . Отличаются повышенной термостойкостью, их коэфф. термического расширения небольшой — порядка  $(0,3-3,0) \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$ . Такие огнеупоры изготавливают плавлением природного кварца или чистого кварцевого песка в электр. печах при  $t$ -ре около  $1750^{\circ}\text{C}$  (кварцевое стекло), либо формированием порошка кварцевого стекла с органическим пластификатором и последующим спеканием при  $t$ -ре  $1400-1600^{\circ}\text{C}$  (спеченные кварцевые огнеупоры). Спеченные огнеупоры применяются в печах для варки стекол некоторых видов. Полукислые огнеупоры состоят из кремнезема (70—80%) и окиси алюминия (15—25%). Характеризуются относительной стойкостью в контакте с «кислыми» силикатными расплавами и шлаками, содержащими 60—75%  $\text{SiO}_2$ . Получают их чаще всего из смеси огнеупорной глины и молотого кварца или кварцита, нередко используют также природные т. н. «полукислые» глины или первичные каолины. Изготавливают прессованием пластичных или полусухих смесей с последующей сушкой и обжигом при  $t$ -ре  $1250-1300^{\circ}\text{C}$ .

Полукислые огнеупоры — самый дешевый вид О. м., используемый в качестве заменителей шамотных огнеупоров (при облегченных условиях эксплуатации) в металлургических, стекловаренных и др. печах, а также в теплоэнергетических установках. Шамотные огнеупоры содержат 50—70%  $\text{SiO}_2$  и 28—46%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Получают их из высококачественной огнеупорной глины с добавкой (50—60%) этой же глины, но предварительно обожженной и размолотой (собственно шамота). Изготавливают пластическим формированием или прессованием смеси, сушкой и обжигом при  $t$ -ре  $1300-1450^{\circ}\text{C}$ , а также прессованием из полусухой смеси с последующей ускоренной сушкой и обжигом. В высокоглиноземистые огнеупоры содержат более 45%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Характеризуются повышенной прочностью при высоких  $t$ -рах. Получают их из огнеупорных глин с добавками природных (напр., андалузита, кианита, корунда) или синтетических (муллита, алунда, глинозема и др.) материалов для повышения содержания окиси алюминия и, следовательно, увеличения огнеупорности. Технология их изготовления аналогична технологии получения шамотных материалов, однако  $t$ -ра обжига более высокая ( $1450-1650^{\circ}\text{C}$ ). Высокоглиноземистые огнеупоры используют в сводах металлургических печей, в электрических, стекловаренных и туннельных печах. Изделия из чистой окиси алюминия находят применение в устройствах для нагрева, плавления и др. видов обработки материалов при  $t$ -ре не выше  $1800-1850^{\circ}\text{C}$ , в радиотехнике и квантовой электронике. Доломитовые огнеупоры содержат около 30%  $\text{MgO}$ , 45%  $\text{CaO}$  и 15%  $\text{SiO}_2$ . Отличаются высокой стойкостью по отношению к основным расплавам. Получают их из обожженного природного доломита. Смесь прессуют вместе с безводными пластификаторами (смолой, пеком), а затем обжигают (в не содержащей кислород газовой среде либо не обжигают). Применяют для футеровки сталеплавильных конверторов и индукционных печей, в виде порошка —

$\sigma_{\text{сж}}$ ( $t$ -ра $20^{\circ}\text{C}$ ), кгс/см <sup>2</sup>	Термическая стойкость	Основ- ность	Стойкость в окислительных газовых средах
175—250	Низкая	Кислый	Стойкий
160—150	Средняя	Промежу- точный	»
>200	Высокая	Нейтраль- ный	»
>450	Средняя	Нейтраль- ный	»
>400	Низкая	Основный	»
>250	Средняя	Слабо ос- новный	»
>250	Повышен- ная	Основный	»
50	Высокая	—	Не стой- кий

для заправки подли мартеновских и электросталеплавильных печей. Ф о р с т е р и т о в ы е о г н е у п о р ы получают из природного сырья (дунитов, серпентинитов, талькомагнезитов и др. веществ) с добавкой окиси магнезия или без нее. Характеризуются значительной стойкостью по отношению к основным шлакам. Изготавливают их обжигом или плавлением смеси в дуговой печи, размолом, приговлением шихты с добавкой пластификаторов, прессованием и обжигом при т-ре 1400—1550° С. Применяют для кладки верхних рядов насадок регенераторов мартеновских печей. Х р о м и т о в ы е о г н е у п о р ы получают из природного хромита, содержащего 35—40% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Хромит размалывают, готовят шихту с пластификаторами, сушат и обжигают. Используют эти огнеупоры в виде набивных масс и хромитового кирпича. К а р б о р у н д о в ы е о г н е у п о р ы содержат в основном карбид кремния (карборунд). Отличаются высокой мех. прочностью, твердостью, высокой теплопроводностью и термостойкостью. Изготавливают их в электр. печах нагревом до т-р выше 2000° С смеси кварцевого песка и нефтяного кокса с некоторыми добавками (при т-ре 2000—2200° С из шихты обра-

зуются кремния). Подразделяют на карбофраксовые и рефраксовые. Карбофраксовые огнеупоры изготавливают из кристаллического карборунда (80—90%) и огнеупорной глины (10—20%): смесь прессуют, сушат и обжигают. Рефраксовые огнеупоры изготавливают из кристаллического карборунда с добавкой в качестве связки аморфного карборунда или смеси тонкозернистого порошка кремния и сажи: смесь прессуют и обжигают при т-ре 2000° С в восстановительной среде. Карборундовые огнеупоры используют в качестве нагревателей электр. печей («слиптовые» и «глобаровые» стержни), муфельей, для футеровки пода методических печей и др. (см. также Карборундовые материалы). М а г н е з и т о в ы е о г н е у п о р ы состоят гл. обр. из окиси магнезия, примеси — окислы кремния, алюминия, железа, кальция и др. Характеризуются высокой стойкостью против действия основных шлаков. Огнеупоры получают из природного (магнезита, брусита) или химически очищенного (окиси магнезия, полученной из рапы или морской воды) сырья. Магнезитовое сырье обжигают или плавят в дуговой печи, размалывают, готовят шихту с добавкой пластификатора (водных растворов сульфитцеллюлозной барды и др.), прессуют и обжигают при т-ре 1550—1700° С. Применяют такие огнеупоры преим.

Т а б л и ц а 2. Свойства огнеупорных материалов из чистых окислов

Материал	Твердость по Моосу	D, г/см <sup>3</sup>	t <sub>пл</sub> , °С	α <sub>ср</sub> · 10 <sup>-6</sup> , град <sup>-1</sup>	γ (при условно нулевой пористости), кал/см · сек · град
Оксид бериллия	9	3,02	2530 ± 30	10,6 (т-ра 25—1700° С)	0,520 (т-ра 100° С), 0,041 (т-ра 1200° С)
Оксид магнезия	5—6	3,60	2800 ± 15	15,6 (т-ра 20—1700° С)	0,08 (т-ра 100° С), 0,0140 (т-ра 1200° С)
Оксид кальция	4,5	3,35	2570 ± 10	13,8 (т-ра 20—1700° С)	0,036 (т-ра 100° С), 0,0181 (т-ра 1100° С)
Оксид алюминия	9	3,07	2050 ± 10	7,7 (т-ра 70—1000° С)	0,0723 (т-ра 100° С), 0,0132 (т-ра 1200° С)
Двуокись циркония	7	5,6	2700 ± 20	10,2 (т-ра 25—1700° С)	0,00466 (т-ра 100° С), 0,00571 (т-ра 1200° С)
Двуокись тория	6,5	9,7	3050 ± 20	—	0,0245 (т-ра 100° С), 0,0059 (т-ра 1200° С)

для футеровки мартеновских и электросталеплавильных печей. Изделия из чистой окиси магнезия используют в качестве защитных чехлов термопар, тиглей для плавки металлов. Шпинельные огнеупоры содержат в основном шпинель состава  $MgAl_2O_4$ . Получают их из смеси магнезального (магнезита, брусита, технической окиси магнезия) и глиноземистого (диаспора, боксита, технического глинозема) сырья. Синтез шпинели осуществляется реакциями в твердых фазах при обжиге смеси, реже — плавлением в электродуговых печах. Технология изготовления шпинельных огнеупоров аналогична технологии получения огнеупоров магнезитовых. Шпинельную смесь применяют также как огнеупорную связку при изготовлении термически стойкого магнезитового кирпича (магнезитовые изделия на шпинельной связке). Хромомagneзитовые и магнезитохромитовые огнеупоры состоят в основном из хромита (обожженного) и магнезита. Магнезито-хромитовые огнеупоры отличаются от хромомagneзитовых преобладающим содержанием в шихте магнезита (более 70%). Огнеупоры характеризуются повышенной термостойкостью при оптимальном содержании хромита (12—18%). Изготавливают их почти аналогично магнезитовым огнеупорам. Применяют для

кладки сводов мартеновских печей, в электросталеплавильных печах и конверторах, в цветной металлургии. Циркониевые огнеупоры получают из природной обогащенной и очищенной или химически выделенной чистой двуокиси циркония. Обладают высокой огнеупорностью ( $2500^\circ C$ ), шлакостойкостью, особенно против кислых шлаков, низкой теплопроводностью. Изготавливают их прессованием, трамбованием или отливкой с последующим обжигом при  $t = 1700^\circ C$ . При нагревании и охлаждении двуокись циркония претерпевает обратимые полиморфные превращения (см. *Полиморфизм*), сопровождающиеся объемными изменениями, которые приводят к растрескиванию огнеупора. Стабилизируют ее введением в шихту высокоогнеупорных окислов магнезия, кальция, иттрия или др. редкоземельных элементов (5—20%). Циркониевые огнеупоры применяют в качестве высокотемпературных теплоизоляторов (до  $t = 2000—2300^\circ C$ ), печной футеровки, тиглей для плавки некоторых металлов и кварцевого стекла, нагревателей для печей, эксплуатируемых на воздухе до  $t = 2000^\circ C$ . Цирконовые огнеупоры содержат в основном двуокись циркония и кремнезем. Получают их

$\rho$ , ом·см	$E \cdot 10^6$ (при условно нулевой пористости), кгс/см <sup>2</sup>	$\sigma_B$ , кгс/см <sup>2</sup>	Максимальная $t$ -ра длительной эксплуатации (нагрузка 2 кгс/см <sup>2</sup> ), $^\circ C$
$8 \cdot 10^5—9 \cdot 10^4$ ( $t$ -ра $1000^\circ C$ ), $2 \cdot 10^3—4 \cdot 10^2$ ( $t$ -ра $1600^\circ C$ )	3,1 ( $t$ -ра $20^\circ C$ ), 23 ( $t$ -ра $1000^\circ C$ )	1000 ( $t$ -ра $20^\circ C$ ), 45 ( $t$ -ра $1300^\circ C$ )	1800—2000
$10^6—10^7$ ( $t$ -ра $1000^\circ C$ ), $2 \cdot 10^6—10^5$ ( $t$ -ра $1600^\circ C$ )	2,14 ( $t$ -ра $25^\circ C$ ), 1,41 ( $t$ -ра $1000^\circ C$ )	985 ( $t$ -ра $25^\circ C$ ), 422 ( $t$ -ра $1300^\circ C$ )	1800—2200
$10^4—8 \cdot 10^2$ ( $t$ -ра $1000^\circ C$ ), $2 \cdot 10^3—4 \cdot 10^2$ ( $t$ -ра $1200^\circ C$ )	—	—	—
$8 \cdot 10^6—2 \cdot 10^7$ ( $t$ -ра $1000^\circ C$ ), $10^6—3 \cdot 10^4$ ( $t$ -ра $1600^\circ C$ )	3,82 ( $t$ -ра $20^\circ C$ ), 2,75 ( $t$ -ра $1200^\circ C$ )	2650 ( $t$ -ра $90^\circ C$ ), 300 ( $t$ -ра $1300^\circ C$ )	1800—2200
$5 \cdot 10^3—3 \cdot 10^4$ ( $t$ -ра $800^\circ C$ ), 0,8—1 ( $t$ -ра $1600^\circ C$ )	1,72 ( $t$ -ра $20^\circ C$ ), 1,07 ( $t$ -ра $1225^\circ C$ )	1485 ( $t$ -ра $20^\circ C$ ), 842 ( $t$ -ра $1200^\circ C$ )	1830—2200
$10^4—10^1$ ( $t$ -ра $800^\circ C$ ), $3 \cdot 10^2—2 \cdot 10^1$ ( $t$ -ра $1200^\circ C$ )	1,40 ( $t$ -ра $20^\circ C$ ), 1,10 ( $t$ -ра $1000^\circ C$ )	1000 ( $t$ -ра $20^\circ C$ )	1800—2500

из природного обогащенного концентрата циркона. Технология изготовления аналогична технологии получения циркониевых огнеупоров, но без стабилизирующих добавок. Используют их в качестве футеровки соляных ванн для закалки стальных изделий, вкладышей в стаканы для непрерывной разливки стали. Коксовые огнеупоры содержат 30—92% С. Отличаются высокой огнеупорностью (выше 2000° С). Получают их из кокса или термоантрацита с добавкой смолы, состоящей из пека, антрацитового масла и битума. Исходную смесь формуют и прессуют, а затем обжигают при т-ре 1400—1450° С. Эти огнеупоры применяют для кладки лежачи и горна доменных печей, а также в печах для плавки цветных металлов. Графитовые огнеупоры также содержат 30—92% С. Получают их из чешуйчатого графита (около 35%), огнеупорной глины (35—45%) и пачмота (10—40%). Исходную смесь

подвергают формованию и обжигу. Из графитовых огнеупоров изготавливают тиглы и реторты для плавки сталей и цветных металлов, пробки и стаканы для разливочных ковшей. Графитовые (как и коксовые) огнеупоры используют в восстановительных средах, поскольку при т-ре выше 600° С они окисляются. Созданы также плавненные огнеупоры, изготавливаемые плавлением окислов или их смесей в электр. печах при т-ре 2100—3000° С и отливкой в формы с последующим отжигом отливок. Наиболее распространены огнеупоры бакор. Огнеупоры из чистых окислов (табл. 2 сс. 96—97) подразделяют на материалы из окислов элементов IIa подгруппы периодической системы элементов (окислов бериллия, магния, кальция, стронция и бария), из окислов элементов IIIa подгруппы (преим. из окиси алюминия), из окислов элементов IVa подгруппы (двуокиси циркония и двуокиси гафния), из окислов редкоземельных элементов, из окислов скандия и иттрия, из окислов тория и актинидов (урана, плутония и др.) и материалы сложно-

Таблица 3. Свойства огнеупорных материалов на основе бескислородных тугоплавких

Материал	$D$ , г/см <sup>3</sup>	Т-ра плавления или диссоциации, °С	$\rho$ (т-ра 20° С), ом·см	$H$ , кгс/см <sup>2</sup>
Нитрид алюминия	3,27	2200—2500 (разлагается)	$> 10^{13}$	1230
Нитрид бора	2,29	3000 (под давлением азота)	$10^{13}$	Твердость по Моосу 1—2
Нитрид кремния	3,18	1900 (разлагается)	$10^{13} + 10^{14}$	$3300 \pm 120$
Дисилицид молибдена	6,24	2030	$75 \cdot 10^{-3}$	1200
Диборид циркония	6,17	$2990 \pm 30$	$(30 - 35) \cdot 10^{-3}$	2200
Карбид циркония	6,56	3535	$42 \cdot 10^{-3}$	2560
Карбид титана	4,93	$3160 \pm 160$	$68 \cdot 10^{-3}$	3200
Карбид ниобия	7,91	3490	$35 \cdot 10^{-3}$	2400



го состава из хим. соединений высокоогнеупорных окислов, напр. шпинелей  $MgAl_2O_4$  и  $MgCr_2O_4$ , алюминатов редкоземельных элементов —  $YAlO_3$ ,  $ScAlO_3$ , хромитов редкоземельных элементов —  $LaCrO_3$ ,  $SmCrO_3$ . Огнеупоры из чистых окислов отличаются высокой т-рой плавления и стойкостью в окислительных газовых средах. Некоторые из окислов характеризуются особыми св-вами. Так, окись бериллия обладает малым поперечным сечением захвата тепловых нейтронов, двуокись циркония — низкой теплопроводностью, окись алюминия — высокой твердостью и прочностью, окислы самария, гадолиния и европия — большим поперечным сечением захвата тепловых нейтронов, окислы кальция, стронция и редкоземельных элементов — высокой металлотойкостью (не взаимодействуют с металлами). Огнеупоры получают прокаливанием исходных окислов (для удаления летучих), измельчением их (до размера частиц менее 3 мкм), смешиванием с пластификатором (парафином, крахмальным клейстером, поливини-

ловым спиртом, сульфатцеллюлозной бардой и др.), прессованием, *экструзией* либо отливкой из водных и неводных суспензий (шликеров), а затем сушкой и спеканием. Иногда огнеупоры получают горячим прессованием (при высоких т-рах в спец. формах). Огнеупоры из чистых окислов используют для защиты элементов конструкций от воздействия высоких т-р, расплавов, горячих газов, при сооружении тепловых агрегатов, печей и др. Огнеупоры из высокоогнеупорных окислов могут быть соединены диффузионной *сваркой* с металлами и друг с другом, а также припаяны к металлическим изделиям спец. *припоями*. Огнеупоры из окислов бериллия применяют как замедлители нейтронов в ядерных реакторах, в качестве подложек в микроэлектронике. Огнеупоры из окислов кальция, стронция и бария используют для изготовления тиглей, где плавят цветные металлы, платину и серебро. Огнеупоры из окислов самария, гадолиния и европия применяют в реакторостроении для стержней — поглотителей нейтронов. Огнеупоры из окислов тория и актиноидов (урана, плутония и др.) используют как *ядерное горючее*. Огнеупоры на основе бескислородных тугоплавких соединений (табл. 3) получают из карбидов, нитридов, силицидов, боридов или сульфидов, имеющих т-ры плавления или диссоциации  $> 2000^\circ C$ , а также их смесей с некоторыми окислами. Различают огнеупоры из соединений, не обладающих металлической *электропроводностью* (из нитридов бора, гексагонального, алюминия, кремния и др.), и огнеупоры из соединений, обладающих значительной, близкой к металлам, электропроводностью (из карбидов титана, ниобия, дисилицида молибдена, диборида циркония, дисульфида церия и др.). Огнеупоры из неэлектропроводных нитридов (нитридов бора, алюминия и кремния) достаточно металлотойки, электропроводные огнеупоры из карбидов, боридов и силицидов взаимодействуют с металлами избирательно. Огнеупоры на основе бескислородных

соединений

$\alpha_{ср. 10^{-6}}$ , град-1	Термическая стойкость	Стойкость	
		в восстановительной и нейтральной средах	в окислительной среде
4—6	Высокая	Очень хорошая	Плохая выше т-ры $1300^\circ C$
0,5—1,7	Очень высокая	Очень хорошая	Плохая выше т-ры $1000^\circ C$
2,75	Высокая	Хорошая	Плохая выше т-ры $1200^\circ C$
5,1	Средняя	»	Плохая ниже т-ры $1000^\circ C$ и выше т-ры $1600^\circ C$
6,83	»	»	Плохая выше т-ры $1000^\circ C$
6,73	»	»	Плохая выше т-ры $700^\circ C$
7,42	Низкая	»	То же
6,15	Средняя	»	»

соединений применяют для спец. целей. Так, из огнеупоров на основе дисилицида молибдена изготавливают нагревательные печные трубки и стержни, эксплуатируемые на воздухе (т-ра до  $1600^{\circ}\text{C}$ ), из огнеупоров на основе карбидов циркония, гафния, тантала или ниобия — нагревательные стержни для вакуумных печей (т-ра до  $2500^{\circ}\text{C}$ ), из огнеупоров на основе нитридов бора, кремния или алюминия — тигли и лодочки для испарения металлов в вакууме и др. Изготовление огнеупоров на основе бескислородных соединений заключается в синтезе того или иного соединения, получении из смеси порошка и пластификатора заготовок (прессованием, экструзией или литьем из водных или термопластичных шликеров) и обжиге в печах с восстановительной или нейтральной газовой средой (водорода, азота, аргона, гелия). Кроме того, применяется метод изготовления огнеупоров прессованием порошков при высоких т-рах ( $1500\text{—}2000^{\circ}\text{C}$ ) в графитовых формах. Этот метод обеспечивает получение практически беспористых огнеупоров (особо плотных). О. м. подразделяют по форме и размерам — на норм. кирпич «прямой» и «клиновы», огнеупоры фасовные простые, сложные и особо сложные; по способу изготовления — на огнеупоры, полученные из пластичных масс (при наличии в шихте глины), из непластичных масс, а также отливкой из расплава или выпиливанием из массивов горных пород и сплавленных блоков; по виду термической обработки — на обжиговые и безобжиговые; по плотности — на особо плотные (пористость менее 3%), высокоплотные (10—20%), обычные (20—30%), термоизоляционные, или легкие (пористость 45—85%). Различают также огнеупоры штучные (кирпич, трубы, плиты и др.) и не штучные (порошки, растворы, обмазки, бетоны, мертели, набивные массы), к-рые используют для футеровки и заполнения швов между огнеупорами при кладке печей. На динасовые огнеупоры действуют ГОСТы: 8691—58; 6024—51; 1566—50; 3910—47 и 8023—56; на шамотные — ГОСТы:

8691—58; 6024—51; 4873—49 и 7151—54; на магнезитовые — ГОСТ 4689—49; на хромомagneзитовые — ГОСТ 5381—56; на коксовые и графитовые — ГОСТ 3784—54.

Лит.: Полубояринов Д. Н., Балкевич В. Л., Попильский Р. Я. Высокоглиноземистые керамические и огнеупорные материалы. М., 1960; Паллушкин Н. М. Спеченный корунд. М., 1961; Справочник на огнеупорные изделия, материалы и сырье. М., 1961; Беляев Р. А. Окись бериллия. М., 1962; Самсонов Г. В. Тугоплавкие соединения. М., 1963; Черепанов А. М., Тресвятский С. Г. Высокоогнеупорные материалы и изделия из окислов. М., 1964; Огнеупорное производство. Справочник, т. 1. М., 1965; Самсонов Г. В. Нитриды. М., 1969; Тресвятский С. Г. Высокоогнеупорные материалы и изделия из окислов. В кн.: Современные проблемы порошковой металлургии. К., 1970; Химическая технология керамики и огнеупоров. М., 1972; Киффер Р., Бенезовский Ф. Твердые материалы. Пер. с нем. М., 1968.

С. Г. Тресвятский.

**ОКАЛИНА** — окисел или смесь окислов, образующихся на поверхности металлов (сплавов) при повышенной т-ре. Хим. состав О. определяется хим. составом металлов (сплавов). Так, О. на поверхности чистого железа, окисляющегося на воздухе, состоит из окислов  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (гамма-гематит) и  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (магнетит) (т-ра  $200\text{—}400^{\circ}\text{C}$ ),  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (альфа-гематит) (т-ра  $400\text{—}605^{\circ}\text{C}$ ), а также  $\text{FeO}$  (вюстит),  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (т-ра  $605\text{—}1250^{\circ}\text{C}$ ), располагающихся слоями. О. сплавов на основе железа содержит также окислы легирующих элементов: никеля, вольфрама, кремния, ванадия, титана и др. Содержание таких окислов определяется пзобарно-изотермическим потенциалом окисления легирующего элемента, валентностью его катионов, физико-хим. взаимодействием окисла легирующего элемента с окислами железа, его плотностью, т-рой возгонки и др. О. образуется в процессе затвердевания слитков и отливок, а также при нагреве изделий перед *термопластической обработкой*. Окислы, входящие в состав О. на железе, являются окислами нестехиометрического состава с избытком кислорода и большой концентрацией дефектов решетки. Вследствие этого образование О. на железе обуславливается реакционной *диффузией* катионов железа через слой вюстита и магнетита, а анионов кислорода —

При прокатке, ковке или штамповании большая часть О. отслаивается и осыпается. На прокатных станах осыпавшуюся О. смывают струей воды в отстойники и используют в конверторах, доменных и мартеновских печах. Из *О. кипящих сталей* получают *железный порошок*, применяемый в порошковой металлургии, для *магнитной дефектоскопии*. В ней содержится не менее 72% Fe; не более 0,15% Si; 0,35% Mn; 0,05% S и 0,02% P. *О. легированных сталей* и сплавов, содержащую ценные металлы, подвергают (для их извлечения) спец. переработке, напр. алюмотермическому восстановлению, выщелачиванию. Незначительная часть О. (вкатанная О.), остающаяся на поверхности в виде темной пленки, ухудшает качество металла и его товарный вид, что исправляют хим. и электролитическим *травлением*. В зависимости от среды, способа и количества нагревов потери металла в О. составляют от 0,15—0,8 до 4—6% массы изделий.

Лит.: Стычинский В. В., Бешелев С. Д. Предупреждение образования окалин и методы очистки деталей. М., 1964; Эванс Ю. Р. Коррозия и окисление металлов. Пер. с англ. М., 1962; Кубашевский О., Гопкинс Б. Окисление металлов и сплавов. Пер. с англ. М., 1965; Кофстад П. Высокотемпературное окисление металлов. Пер. с англ. М., 1969. Н. Ф. Наконечный.

**ОКИСЛЕНИЕ** — химическая реакция, при которой происходит потеря электронов атомом окисляющегося вещества и передача их атому вещества-окислителя с образованием ионной или ковалентной связи между этими атомами. Особое практическое значение имеет О. твердого вещества (напр., металл) в виде монолитного тела кислорода из окружающей среды. Если продукты О. представляют собой твердые нелетучие вещества, они отлагаются на внешней поверхности тела, образуя при повышенной т-ре *окалину*, а при достаточно низкой т-ре — лишь тонкую, т. н. защитную, первичную пленку. На металле, образующем несколько *окислов* различного состава, окалина состоит из слоев однофазных окислов, степень окисленности к-рых последовательно возрастает от внутренней границы металл — окалина к наружной поверхности окалина — газ. По

толщине каждого однофазного слоя устанавливается градиент концентрации *вакансий*. Этот градиент создает возможность диффузии металла и встречной *диффузии* кислорода через окалину. Развитый процесс О. включает также постоянно возобновляющуюся хим. *адсорбцию* кислорода на внешней поверхности окарины и твердофазные хим. реакции на границах однофазных слоев. Из-за наличия вакансий в катионной подрешетке окисла облегчается диффузия ионов металла через окалину к ее наружной поверхности в тем большей степени, чем выше концентрация вакансий. Диффузия же кислорода в глубь окарины и дальше — к неокисленной металлической сердцевине осуществляется перемещением его атомов по междоузлиям решетки или по *границам зерен* окислов либо его молекул по нарушениям сплошности слоев окарины. Переходя через каждую межслоевую границу, одна часть диффундирующих атомов (ионов) проникает через следующий слой, другая же часть задерживается и, входя в состав приграничной зоны, вызывает в ней фазовую перестройку решетки, т. е. твердофазную хим. реакцию. Преобладание диффузии металла над диффузией кислорода обуславливает реакцию восстановления, вследствие которой слой низшего окисла наращивается на его границе с высшим, тогда как наращивание слоя высшего окисла происходит на наружной поверхности окарины; при этом во внутреннем слое (низшего окисла) возникает макроскопическая пористость (первый эффект Пфейля). Неравномерность О. наблюдается и при нарушении сплошности вдоль слоя окарины, вызывая ее растрескивание, «торошение» или разрыхление. Если диффузия кислорода преобладает над диффузией металла, то реакция на межслоевой границе является реакцией окисления, вследствие которой слой высшего окисла наращивается за счет смежного с ним слоя низшего окисла, а слой низшего окисла наращивается на своей внутренней границе (с еще более низким окислом или металлом). При отсутствии нарушений сплош-

ности окислы диффузия протекает только через твердую фазу. Если при этом скорость  $O$ . определяется скоростью диффузии (не лимитируется поступлением кислорода извне или скоростью хим. реакции) и не происходит испарения образующегося окисла, то процесс подчиняется параболическому временному закону: увеличение массы (и толщины) слоев окислов пропорционально квадратуному корню из времени окисления. Постоянная параболы определяет величину коэфф. диффузии. При нарушении сплошности окислы кислород (в газовом состоянии) может проникать в глубь ее.  $O$ . в этом случае происходит на дне таких каналов (нарушений сплошности); поэтому процесс протекает ускоренно, а временная зависимость приближается к линейной. Когда окисла состоит из нескольких сплошных слоев различных фаз, то кинетика  $O$ . в целом также подчинена параболическому закону, а постоянная параболы определяет эффективный коэфф. диффузии. Параболическая константа скорости  $O$ . изменяется с изменением  $t$ -ры по экспоненциальному закону Больцмана. В показатель степени экспоненты входит энергия активации, вообще отличающаяся от измеренной для *монокристалла* соответствующего окисла. У большинства металлических окислов энергия активации диффузии существенно больше для кислорода, чем для металла; по эффективному значению этой энергии судят о механизме диффузии при  $O$ . (часто наблюдаемые изменения энергии активации в разных диапазонах  $t$ -ры свидетельствуют об изменении механизма элементарного акта диффузии). Диффузию ионов металла при  $O$ . можно рассматривать как своего рода электролиз в твердой фазе. При низких  $t$ -рах, когда диффузионная подвижность ионов чрезвычайно мала, микроскопически тонкая окисная пленка образуется вследствие перемещения ионов силами поля возникающего двойного электр. слоя, заметно действующими лишь на коротком (атомно-микроскопическом) расстоянии. Утолщение окисной пленки вначале подчиняется ло-

гарифмическому временному закону, а после достижения толщины порядка нескольких ячеек решетки первоначо окисла практически затормаживается.  $O$ . металлических сплавов (т. е. *твердых растворов*) осложняется из-за различия парциальных скоростей диффузии разных компонентов сплава через окислы. С этим связано обогащение внутренних слоев окислы медленно диффундирующим компонентом (второй эффект Пфейля, в этих случаях кинетика  $O$ . изменяется в ходе процесса. Участие легирующих компонентов (см. *Легирование*) в формировании окислы сплавов используется для защиты от газовой *коррозии металлов*: входя в состав окислов защищаемого металла, некоторые компоненты затрудняют диффузию этого металла, тем самым замедляя общий процесс окисления. В поликристаллических металлах  $O$ . иногда развивается преим. вдоль границ зерен, что ведет к быстрому разрушению металла (следствие газовой *межкристаллитной коррозии*). Подобное явление происходит прежде всего в сплавах, в которых из-за межкристаллитной внутренней адсорбции границы зерен обогащены легко окисляющимися компонентом. Это же явление используют для предотвращения газовой межкристаллитной коррозии — путем дополнительного легирования сплава элементами, повышающими его стойкость против  $O$ . вообще, а вследствие их адсорбционной активности — на границах зерен — в особенности. К особым видам  $O$ . относятся внутреннее, фрикционное, катастрофическое, а также пиротормный эффект. Внутреннее и образование в приповерхностных слоях металла тонкодисперсных частиц окисла растворенного элемента, сродство к кислороду которого больше, чем сродство металла-растворителя (кислород в нем имеет достаточно большую растворимость и диффузионную подвижность). Образование зон внутреннего  $O$ . используется иногда для улучшения в них мех. свойств. Фрикционное  $O$ . связано с тем, что при трении скольжения тончайшие поверхностные слои металла нагреваются до высоких  $t$ -р (вплоть до точки плавления). Между трущимися телами образу-

тается постоянно возникающие и разрушаемые кратковременные точечные контакты. Когда контакты разрушаются, нагретые микроучастки вступают во взаимодействие с воздухом. Несмотря на то, что нагрев очень кратковременный (ввиду интенсивного теплоотвода на массу металла), эти участки успевают подвергнуться локальному О., активированному к тому же сильными искажениями решетки в них. Катастрофическое О. обуславливается тем, что обогащение внутреннего слоя окалины медленно диффундирующим компонентом сплава (по второму эффекту Пфейля) может довести этот слой до плавления при данной т-ре окисления. Поскольку диффузия через жидкий слой протекает значительно легче, чем до расплавления, О. после этого идет ускоренно. Аналогичное ускорение О. может произойти, если в окисляющей газовой среде есть пылевидные частицы (напр., частицы золы в продуктах неполного сгорания топлива) такого состава, при котором они, оседая на поверхности окисляемого металла, образуют с его окислом легкоплавкое хим. соединение. Пиррофорный эффект обуславливается тем, что теплота реакции О. передается прежде всего в толщу неокисленного металла под окалиной вследствие большой его *теплопроводности*. При большой массе монолитного металла с относительно малой площадью окисляемой поверхности суммарная *теплотемкость* металла достаточно велика и дополнительный нагрев его за счет теплоты реакций незначителен. Однако при О. очень мелких металлических частиц теплота реакции может существенно повысить т-ру окисляемого металла и вызвать катастрофически ускоренный саморазогрев его до полного сгорания. О. неметаллов (хим. элементов с преобладающим межатомными связями ковалентного или ионного типа, неорганических хим. соединений, напр. интерметаллидов) происходит по тому же механизму, что и металлов. Этот механизм включает как основные составляющие хим. реакции окисления на внешней границе окисляющегося вещества, диффузию атомов (или ионов) из его состава через слой твердых продуктов реакции со встречной

диффузией атомов вещества-окислителя, а также (если у окисляющегося вещества возможно образование нескольких продуктов окисления) реакции последовательно до более высоких степеней окисления на границах слоев окалины. Так, в процесс образования окалины на металлах входит окисление низших окислов, т. е. неметаллов. По тому же механизму происходит в основном О. неорганических веществ в жидком (расплавленном) состоянии с образованием твердых продуктов реакции.

Лит.: Архаров В. И. Окисление металлов при высоких температурах. Свердловск, 1945; Францевич И. Н., Войтович Р. Ф., Лавренко В. А. Високотемпературное окисление металлов и сплавов. К., 1963; Архаров В. И. О микромеханизме реакционной диффузии. В кн.: Диффузионные процессы в металлах. Тула, 1973; Хауффс К. Реакции в твердых телах и на их поверхности, ч. 1—2. Пер. с нем. М., 1962—63; Кубашевский О., Гопкинс В. Окисление металлов и сплавов. Пер. с англ. М., 1965; Окисление металлов, т. 1—2. Пер. с франц. Под ред. Ж. Бенара. М., 1968; Кофстад П. Високотемпературное окисление металлов. Пер. с англ. М., 1969.

В. И. Архаров.

**ОКИСЛЫ**, оксиды — соединения хим. элементов с *кислородом*. В виде воды, горных пород, руд и др. известны с древнейших времен, однако их строение и состав впервые объяснил в 1770—80 франц. химик А.-Л. Лавуазье (он же дал и название). Общее число О., каждый из которых содержит только один элемент, больше числа элементов в *периодической системе элементов* (некоторые элементы образуют несколько окислов) и составляет 185—200. Число двойных и более сложных О. достигает нескольких тысяч. Если элемент образует с кислородом несколько О., то низший по содержанию кислорода наз. *закисью*, а высший — *перекисью*. Иногда О. классифицируют по числу атомов кислорода на один атом металла (напр.,  $TiO$  — моноокись,  $Ti_2O_3$  или  $TiO_{1,5}$  — полуторная окись и  $TiO_2$  — двуокись титана,  $WO_3$  — трехокись вольфрама). По хим. св-вам О. подразделяют на *основные*, образованные элементами I, II и III главных подгрупп *периодической системы* (к ним относятся также низшие О. большинства ме-

таллов остальных групп); к и с л о т н ы е, образованные пеметаллами и металлами IV—VIII групп в состоянии высшей валентности, и а м ф о т е р н ы е, или промежуточные, — О. элементов III<sub>в</sub> подгруппы, кроме бора. По физ. св-вам большинство О. (при т-ре 20° С) — твердые вещества (О. магния, алюминия, урана и т. д.), некоторые — газообразные (О. углерода, азота, галогенов, серы и др.) и жидкие (напр., вода). При нагревании окислы I—IV главных подгрупп плавятся без разложения. Большинство высших О. металлов при нагревании разлагаются, выделяя кислород и переходя в О. с нижней валент-

ностью (напр.,  $\text{Co}_2\text{O}_4 \xrightleftharpoons{960^\circ \text{C}} 3\text{CoO} + 1/2\text{O}_2$ ). Некоторые О. возгораются без плавления (напр.,  $\text{Na}_2\text{O}$ ). Т-ра плавления О. — от 68 у окисл углерода до 3050—3350 К у окислов магния, циркония и тория. Некоторые твердые О. при нагревании и плавлении образуют дефектные структуры типа *твердых растворов* (напр.,  $\text{TiO}_2$  при плавлении на воздухе переходит в  $\text{TiO}_{1,85-1,95}$  без изменения типа кристаллической решетки). Большинство окислов при нагревании или сплавлении реагируют между собой с образованием сложных двойных и тройных окислов. Образование сложных О. тем более вероятно, чем больше разница в электроотрицательности элементов, образующих окислы. При близости ионных радиусов О. образуют между собой гомо- или гетеровалентные твердые растворы с ограниченной или неограниченной растворимостью. Многие О. реагируют с водой, образуя гидроокиси. Гидроокиси, в к-рых содержится воды больше, чем необходимо из валентных соотношений, наз. кристаллогидратами. Гидраты основных О. — основания или щелочи; гидраты кислотных О. (ангидридов) — кислоты. Гидраты амфотерных О. могут проявлять кислотные и основные св-ва. Гидраты окислов, непосредственно не взаимодействующих с водой, получают косвенным путем. У многих О., кристаллическая решетка к-рых отличается пониженной симметрией (моноклинная, тетрагональная и др.), в твердом

с энантиотропным (бета-  $\xrightarrow{870^\circ \text{C}}$  альфа-кварц) или монотропным (анатаз  $\rightarrow$  рутил) превращением. Некоторые простые О. элементов III, IV и V подгрупп (бора, кремния, фосфора, ванадия и т. д.) при расплавлении и быстром остывании не кристаллизуются, а образуют рентгеноаморфные твердые тела (см. также *Стекло* неорганическое). Способность О. образовывать стекла сохраняется также у их смеси при наличии достаточного количества окислостеклообразователей. О., обладающие кислотными или амфотерными св-вами, образуют семейство сложных окислов, наз. (по ведущему окислу) *силикатами, боратами, фосфатами* и др. По типу хим. связи твердые О. относятся к хим. соединениям с ионно-ковалентной связью, причем ионная связь преобладает в основных окислах (магния, кальция, бария и др.), а ковалентная — в простых и сложных амфотерных и кислотных.

По электр. св-вам простые и сложные твердые О. могут быть диэлектриками или полупроводниками. Диэлектриками обычно являются О. металлов с устойчивой валентностью (магния, алюминия, кремния и т. д.), полупроводниками — О. металлов с переменной валентностью (железа, хрома, титана и др.). Некоторые простые (кварц), двойные ( $\text{BaTiO}_3$ ) и более сложные О. отличаются пьезоэлектрическими св-вами. О. железа, четырехвалентного хрома и мн. сложные соединения на основе окислов железа обладают ферромагнитными св-вами. При т-ре  $< 0,4$  т-ры плавления почти все твердые О. — хрупки. Коэфф. *термического расширения* твердых О. зависит от кристаллической структуры и тем выше, чем больше симметрия решетки. При уменьшении симметрии или при переходе некоторых О. в стеклообразное состояние (напр.,  $\text{SiO}_2$ ) их коэфф. термического расширения снижается. У О. с низкосимметричными решетками коэфф. термического расширения анизотропен, так что при расширении по одной из осей возможно сжатие по другой. Подобное обстоятельство позволяет изготавливать из О. поликристаллические материалы с близ-

к нулю или даже отрицательным коэфф. в относительно широком (200—400°С) температурном интервале. Твердость О. по Моосу от 1 ( $\text{CO}_{2\text{тв}}$ ) до 9 ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ). О. широко распространены в природе (в земной коре до глубин мантии их содержится 99,5—99,7%). Значительное количество необходимых для пром-сти О. получают из природных источников с последующим обогащением или очисткой. Так получают двуокись кремния в виде песка или кварца, воду и др. Для получения многих О. в чистом виде прибегают к хим. или термической обработке. Так, двойные О. разделяют прокаливанием (если один из оксидов при повышении т-ры летуч) при т-ре выше т-ры его диссоциации на исходные (напр.,

$\text{CaO} \cdot \text{CO}_2 \xrightarrow{950^\circ\text{C}} \text{CaO} + \text{CO}_2$ ). Наиболее распространенный способ получения твердых О. металлов — перевод добытого продукта, содержащего необходимые окислы, в раствор, отделение раствора от нерастворимого остатка, избирательное осаждение примесей и очистка от них с последующим выделением оксидов из термически разлагаемой соли (гидрата оксидов, карбоната, нитрата и др. веществ).

Так получают в пром. условиях окись алюминия из бокситов, окись магния из магнезитов и др. Газообразные О. неметаллов ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$  и т. д.) получают обычно окислением неметалла кислородом воздуха при высокой т-ре. Иногда окислению подвергают не исходный элемент, а его соединение, способное окислиться (напр., окисление пирита воздухом для получения  $\text{SO}_2$  и  $\text{SO}_3$ ). О. используют в произ-ве строительных материалов (щебня, песка, кирпича, цемента и др.), стекол, фарфора, фаянса, огнеупорных материалов, для изготовления различных пьезоэлектрических материалов, магнитно-твердых материалов.

О. железа, никеля, алюминия, олова, ртути и др. элементов служат сырьем для получения чистых металлов. О. урана, тория и др. трансурановых элементов используют как ядерное горючее. Твердые О. в виде монокристаллов используют для изготовления часовых камней, активных

тел лазеров и др. О. неметаллов (серы, азота, фосфора) применяют в произ-ве серной, азотной, фосфорной и др. к-т.

Лит.: Физико-химические свойства оксидов. Справочник. М., 1969; Кислородные соединения урана. М., 1972; Мень А. Н., Воробьев Ю. П., Чуфаров Г. И. Физико-химические свойства нестехиометрических оксидов. Л., 1973.

С. Г. Тресвятский.

**ОКИСЬ АЛЮМИНИЯ**, глинозем,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  — соединение алюминия с кислородом; составная часть природных алюмосодержащих минералов — бокситов и др. Различают устойчивые и неустойчивые (промежуточные) модификации окиси, а также ее гидратированные (водные) формы. К устойчивым относятся модификации  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  и  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Модификация  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  встречается в природе в виде разновидностей простых (обыкновенного корунда, алмазного шпата, армянского камня и наждака) и драгоценных (бесцветной — лейкосапфира, синей — сапфира, красной — рубина, желтой — «восточного топаза», фиолетовой — «восточного аметиста», александрит-сапфира, звездчатого корунда и др.), окраска которых зависит от наличия примесей оксидов металлов. Кристаллизуется модификация в гексагональной системе. Показатели преломления:  $n_e = 1,767$ ,  $n_o = 1,759$ ; твердость по Моосу 9, плотность 3,95—4,02 г/см<sup>3</sup>;  $t_{\text{пл}} 2050^\circ\text{C}$ ;  $t_{\text{кип}} \approx 2980^\circ\text{C}$ ;

теплота образования  $\Delta H_{298}^0 = -400$  ккал/моль; зависимость мол. теплоемкости от т-ры  $C_p = 23,86 + 0,00673 t$  ккал/моль·град (для т-ры 100 ÷ 1400°С) (см. также Корунд). Модификация  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  в природе не встречается; ее получают нагреванием гидроокиси алюминия до т-ры 500—900°С или разложением солей алюминия. Структура и св-ва модификации зависят от условий получения. Отличается большой дисперсностью. Плотность 3,2 г/см<sup>3</sup>; показатель преломления  $n_{\text{ср}} = 1,69$ . Характеризуется неравновесным состоянием кристаллической решетки, химически активна, легко адсорбирует водяные пары. Адсорбция водяных паров сопровож-

дается выделением тепла и понижением показателя преломления до 1,609. При нагревании до т-ры 900—950° С неравновесность структуры ослабевает, наблюдаются укрупнение кристаллов и понижение адсорбционной активности, плотность увеличивается до 3,5—3,77, показатель преломления до 1,686. При т-ре 950—1200° С происходит необратимый переход в модификацию  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  с сокращением объема на 14,3%. К неустойчивым относятся модификации  $\eta$ ,  $\chi$  (кубическая система с периодом ячейки 7,94 Å),  $\delta$ ,  $\theta$  и  $\kappa$  (ромбическая или тригональная система); к гидратированным формам относятся гидраргиллит (гиббсит) —  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , байерит (переходный продукт при превращениях гидраргиллита в бемит и обратно) —  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , диаспор — альфа-модификация неполной гидроокиси алюминия  $\text{AlOOH}$  и бемит — гамма-модификация  $\text{AlOOH}$ . Окись и гидроокиси алюминия нерастворимы в воде, обладают амфотерными свойствами — взаимодействуют со щелочами и кислотами. Однако их основные и особенно кислотные свойства выражены слабо. В избытке  $\text{NH}_4\text{OH}$  не растворяются. При нагревании до т-ры 1000° С О. а. реагирует с едкими и углекислыми щелочами, образуя растворимые в воде алюминаты; при т-ре 1200—1600° С реагирует со многими окисями II и III групп периодической системы. О. а. содержится в бокситах в виде гидроокиси (диаспора, бемита, гидраргиллита и байерита) и в связанном виде (в структуре) во многих минералах (каолините, накрите, диаките, слюдах, цеолитах и др.). Содержание О. а. в бокситах — от ~ 50 до 100% (считая на  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). В зависимости от качества сырья переработка ведется мокрым щелочным (способ Байера) или сухим щелочным способом. По мокрому щелочному способу измельченный боксит обрабатывают в автоклавах при т-ре 220—225° С и давлении 20—24 ат крепким раствором гидроокиси натрия, получая растворимый в воде алюминат  $\text{NaAlO}_2$ . Если бокситы содержат гидраргиллит, выщелачивать их мож-

но при т-ре 105° С без давления. Затем раствор  $\text{NaAlO}_2$  подвергают разложению при постоянном перемешивании с затравкой  $\text{Al}(\text{OH})_3$  в течение двух-трех суток; при этом образуется гидроокись алюминия (белый шлам), а маточный раствор обогащается щелочью, которая используется вновь с добавлением свежего реактива. Гидроокисную пульпу фильтруют, промывают горячей водой и прокаливают при т-ре 1200° С, превращая в О. а. Мокрым способом целесообразно перерабатывать бокситы с высоким кремневым модулем ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  :  $\text{SiO}_2$  не менее 12—13). Сухой способ основан на спекании измельченного боксита с содой и известняком во вращающихся печах при т-ре около 1200° С. Спек выщелачивают водой, а образовавшийся раствор  $\text{NaAlO}_2$  отделяют от шлама и освобождают от кремнезема, осаждая его известью в автоклаве. Отделенный от осадка раствор  $\text{NaAlO}_2$  разлагают газообразным углекислым газом. Выпавшую в осадок гидроокись алюминия фильтруют, а затем прокаливают при т-ре 1200° С. О. а. применяют для произ-ва алюминия электролизом расплавов. Корунд используют как абразивный материал. Искусственный корунд (алунд), получаемый плавкой боксита в электр. печах, используют в качестве составной части шихты при изготовлении огнеупорных материалов и химически стойких материалов, как абразивный материал. Активная О. а. (в виде мелкокристаллического порошка) — основа адсорбентов и катализаторов. Порошки О. а. с различной структурой и дисперсностью применяют в новой технике. Из таких порошков наплавлением в кислородно-водородном пламени изготавливают монокристаллы корунда и родственных материалов, которые применяют в качестве рабочих тел оптических квантовых генераторов (лазеров), для изготовления ювелирных изделий, опорных камней в точных и часовых механизмах и др. См. также *Алюмогель*.

Лит.: Кузнецов С. И., Дервякин В. А. Физическая химия процесса производства глинозема по способу Байера. М., 1964; Бондарь И. А. [и др.]. Исследование фазовых переходов в  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . «Известия АН СССР. Неорганические материалы», 1971, т. 7, № 8.

Т. П. Майдуква.



**ОККЛЮЗИЯ** (от лат. *occludo* — за-  
пираю) — поглощение газов главным  
образом металлами, а также некото-  
рыми другими материалами. В отли-  
чие от *адсорбции* при О. газ погло-  
щается всем объемом вещества. Тер-  
мин О. применяется сравнительно  
редко, отражая лишь сам факт на-  
личия газа в материале и не указывая  
на способ проникновения его, в то  
время как термин *адсорбция* свиде-  
тельствует о поглощении газов через  
поверхность. О. часто является про-  
цессом, отрицательно влияющим на  
эксплуатационные свойства конст-  
рукционных материалов и изделий из  
них, напр. ламп накаливания, элек-  
тронных ламп, реентгеновских трубок.  
К вредным последствиям О. относят-  
ся т. н. водородная хрупкость черных  
и цветных металлов, образование  
*флокенов* в отливках стали, *обезугле-  
роживание стали*, используемой при  
повышенных температурах в водород-  
содержащих средах, засорение кон-  
туров *теплоносителей* ядерных реак-  
торов продуктами взаимодействия  
легкоплавких металлов с водо-  
родом.

Лит.: Галактионова Н. А. Во-  
дород в металлах. М., 1967; Моро-  
зов А. И. Водород и азот в стали. М.,  
1968.

**ОКСИДИРОВАНИЕ** (нем. *oxydieren* — окислять, от греч. *ὀξύς* — кис-  
лый) — создание на поверхности ме-  
таллических изделий оксидной (окис-  
ной) пленки. Пленка, образующаяся  
в результате хим. взаимодействия с  
газовой или жидкой средой (см. *Ока-  
лина*), придает изделиям повышен-  
ные *коррозионную стойкость* и *из-  
носостойкость*, улучшает их электро-  
изоляционные св-ва и внешний вид  
(см. *Патинирование*). Перед О. по-  
верхность изделий обезжиривают,  
подвергают *травлению* или полиро-  
ванию. Осуществляют О. в стацио-  
нарных ваннах из низколегирован-  
ной стали, керамики, фарфора или  
дерева либо в ваннах с футеровкой  
из винипласта, феолита, асбовинила,  
резины, полиизобутилена и др. Ван-  
ны подогревают с помощью змееви-  
ков с паром или водяной рубашки.  
Для процессов, протекающих при  
т-ре выше  $100^{\circ}\text{C}$ , раствор нагревают  
электр. подогревателем и перемешивают  
механически или сжатым возду-  
хом. Различают О. железа и его  
сплавов, легких и цветных металлов

и их сплавов. Железо и его сплавы  
оксидируют гл. обр. термическим и  
хим. способами. Термический  
способ О. железа и низколегиро-  
ванных сталей наз. *воронением* или  
чернением. Стальные мелкие изделия  
для декоративной отделки подвер-  
гают синенной воздушно-термическим  
способом: погружают их в печь, на-  
гретую до т-ры  $300\text{—}350^{\circ}\text{C}$ , и выгру-  
жают при появлении необходимого  
*цвета побежалости*. Процесс прово-  
дят и непосредственно нагревая из-  
делия на воздухе. Изделия из вы-  
соколегированных сталей, предвари-  
тельно электрополированные и пас-  
сивированные, оксидируют (для по-  
лучения золотистой окраски) в печи  
при т-ре  $420^{\circ}\text{C}$  в течение 55—60 мин.  
Полученная пленка коррозионно- и  
светостойка, по мех. прочности на  
истирание эквивалентна покрытию  
золотом (3 мкм). Защитно-декоратив-  
ная отделка лезвий пленкой синего  
цвета достигается обработкой ленты  
из бритвенной стали в горизонталь-  
ной муфельной печи. В печи есть  
три температурные зоны:  $520 \div 600$ ;  
 $620 \div 680$  и  $730 \div 880^{\circ}\text{C}$ , в послед-  
ней зоне обработка происходит в па-  
рах раствора (три объема водного  
25%-ного раствора аммиака и два  
объема этилового спирта). Термовоз-  
душное О. изделий из сплавов типа  
*пермаллой* достигается нагревом в  
электр. печи при т-ре от  $400$  до  
 $800^{\circ}\text{C}$  (в зависимости от марки пер-  
маллой) в течение 30—90 мин с по-  
следующим ускоренным охлаждени-  
ем; при этом магн. св-ва изделия  
иногда улучшаются. Окисные пленки  
на черных металлах могут быть полу-  
чены также в расплавленных со-  
лях — смеси из четырех частей ед-  
кого натра и одной части нитрита  
натрия при т-ре  $250\text{—}350^{\circ}\text{C}$ , нитрита  
натрия с добавкой двуокиси магния  
при т-ре  $350^{\circ}\text{C}$ , смеси нитрита и нит-  
рата натрия при т-ре  $250\text{—}300^{\circ}\text{C}$ .  
Длительность процесса от 10 до  
30 мин. После О. изделия промывают  
в холодной и горячей воде, иногда  
пассивируют в хромпике. О. сталь-  
ных и чугунных изделий осущест-  
вляют также в среде водяного пара  
при давлении  $0,2\text{—}0,5\text{ ат}$  и т-ре  
 $450\text{—}650^{\circ}\text{C}$ . Химический спо-

с о б О. изделий из железа и его сплавов включает кислотный, щелочной и бесщелочной процессы. Кислотное О. (паз. также воронением или чернением) заключается в полировании, обезжиривании и покрытии изделий смесью состава: соляной к-ты (плотностью 1,19) — 100 мл, азотной кислоты (плотностью 1,4) — 130—140 мл, молотой окалины железа — 300 г, железной стружки — 75—80 г. Изделия с нанесенными на них покрытиями выдерживают 1 ч при т-ре 35° С и относительной влажности воздуха ~ 70%, затем промывают и сушат, повторяя процесс три-четыре раза. Готовые изделия промасливают. Применяют также растворы составов (в г/л): азотнокислого кальция — 15—30, перекиси марганца — 0,5—1, ортофосфорной к-ты — 0,5—1 (при т-ре 98—100° С и длительности процесса 40—45 мин); гипосульфита натрия — 80, хлористого аммония — 60, ортофосфорной к-ты (плотность 1,6) — 5 мл/л, азотной к-ты (плотность 1,4) — 2 мл/г (при т-ре 60—70° С и длительности процесса 15—20 мин). Щелочное О. осуществляют в растворе щелочи с добавками различных окислителей. Наиболее распространены растворы состава (в г/л): едкого натра — 800, азотнокислого натрия — 350, азотистокислого натрия — 50 (при т-ре 138—141° С и длительности процесса 20—60 мин) либо едкого натра — 1000, азотнокислого натрия — 250 (кипящий при т-ре ~ 150° С раствор, длительность процесса 35—45 мин). Оксидированные и промытые изделия обрабатывают в мыльном растворе, сушат и промасливают. Бесщелочным О. получают оксидно-фосфатные покрытия, применяя раствор, содержащий (в г/л): азотнокислого кальция — 100, перекиси марганца — 10—20, ортофосфорной к-ты — 4—10 (при т-ре 100° С и длительности процесса 30—40 мин). Хим. О. изделий из алюминия и его сплавов применяют ограничено (для изделий сложной формы), поскольку образующаяся окисная пленка по своим защитным св-вам уступает пленке, полученной электрохим. О. — анодированием. Для обработки используют раствор

состава (в г/л): кальцинированной соды — 50, хромовокислого натрия — 15, едкого натра — 25. Т-ра раствора 85—100° С, длительность процесса 5—30 мин. После обработки изделия промывают и пассивируют (2—10 сек) в растворе 20 г/л хромового ангидрида. О. алюминия и дуралюмина для получения коррозионно-стойкого оксидно-фосфатного покрытия светло-зеленого цвета проводят в растворе, содержащем (в г/л): ортофосфорной к-ты — 50, хромового ангидрида — 7, плавиковой к-ты — 5 или фтористого натрия — 4 (при т-ре 20—25° С в течение 10—15 мин). Обработанные изделия смазывают нейтральными маслами или покрывают лаками. Окисная пленка на них может быть окрашена в различные цвета обработкой водными растворами органических или минер. красителей. Широко распространено О. изделий из магния и его сплавов. Для литых изделий применяют раствор состава (в г/л): двуххромовокислого калия — 50, азотной к-ты — 110, хлористого аммония — 1 (при т-ре 70—80° С в течение 1,5—2 мин); для прокатанных изделий используют раствор состава (в г/л): двуххромовокислого калия — 20, азотной к-ты — 30, хлористого аммония — 1 (при т-ре 70—80° С в течение 4—5 мин). После О. изделия промывают в воде и пассивируют в 5—10%-ном растворе бихромата калия 20—30 мин. О. изделий из меди и омедненных изделий проводят в растворе состава (в г/л): едкого натра — 50, персульфата калия — 15 (при т-ре 60—65° С и длительности процесса 5 мин). Для О. изделий из цинка, цинковых сплавов или оцинкованных применяют электролит, содержащий (в г/л): сернокислого пикеля — 40, сернокислого аммония — 20, сернокислого цинка — 20, уксуснокислого свинца — 5, гипосульфита — 12 (при т-ре 20—25° С в течение 20—25 мин). Для О. титана и его сплавов используют раствор, содержащий (в г/л): буры — 40, фтористого калия — 18, плавиковой к-ты — 16 (при т-ре 65° С в течение 20 мин). Окисные покрытия используют в приборо-, самолето- и машиностроении, для отделки строительных и архитектурных деталей, металлических изделий бытового назначения и др.

Лит.: Кадагер Л. И. Защитные пленки на металлах. Х., 1956; Лаворко П. К. Оксидные покрытия металлов. М., 1963; Бахвалов Г. Т. Защита металлов от коррозии. М., 1964; Лайнер В. И. Защитные покрытия металлов. М., 1974. Л. Н. Ягупольская.

**ОКСИДЫ** — то же, что и *окислы*.  
**ОЛИВИН** [от лат. *oliva* — оливка, маслина (назв. по сходству цвета)],  $(\text{Mg}, \text{Fe})_2[\text{SiO}_4]$  — минерал класса *силикатов*. Представляет собой минер. вид переменного состава в изоморфном ряду  $\text{Mg}_2[\text{SiO}_4]$  (*форстерит*) —  $\text{Fe}_2[\text{SiO}_4]$  (*фаялит*), к-рый является связующим звеном второго изоморфного ряда:  $\text{Fe}_2[\text{SiO}_4]$  (*фаялит*) —  $\text{Mn}_2[\text{SiO}_4]$  (*тефroit*). Прозрачные оливато-зеленые или зеленые разности О. наз. *хризолитом*. Хим. состав (%): если  $\text{Mg}/\text{Fe} = 2$ , то  $\text{MgO} = 37,94$ ;  $\text{FeO} = 33,80$ ;  $\text{SiO}_2 = 28,26$ ; если  $\text{Mg}/\text{Fe} = 1$ , то  $\text{MgO} = 23,41$ ;  $\text{FeO} = 41,71$ ;  $\text{SiO}_2 = 34,88$ . Примеси: марганец, кальций, трехвалентное железо, титан, хром, алюминий и никель. Структура островная, сингония ромбическая, вид симметрии ромбоидпирамидальный. Встречается преим. в виде зернистых агрегатов, кристаллы редки, короткостолбчатые, иногда попадаются псевдогексагональные и округлые. Главные формы {100}, {110}, {010} и {111}. Двойники распространены мало. Спайность несовершенная до средней (см. *Спайность минералов*). Плотность 3,22—4,39 г/см<sup>3</sup> (возрастает по мере увеличения содержания железа). Твердость 6,5—7,0. Цвет желтовато-зеленый, зеленый, оливковый (см. *Цвет минералов*). Блеск стеклянный, иногда жирноватый (см. *Блеск минералов*). Излом раковистый (см. *Излом минералов*). Оптические константы изменяются в зависимости от соотношения содержания магния и железа:  $n_g = 1,670$  —  $1,879$ ,  $n_m = 1,651$ — $1,869$ ,  $n_p = 1,635$ — $1,827$ ,  $n_g - n_p = 0,035$  —  $0,052$ . Двухосный, положительный и отрицательный; 2V от + 82 до — 46°. Состав достаточно точно определяется по показателям преломления и углу 2V. О. — типичный магматический минерал, характерный преим. для пород, недосыщенных двуокисью кремния, а также главная составная часть каменных метеоритов. Кроме того, образуется при метаморфических процессах. Магни-

евые О. больше распространены, чем железистые, и являются главными породообразующими минералами *дунитов* и *перидотитов*, почти всех *хондритов* и немногих *ахондритов*; типичны для *кнмберлитов*, образуют *фенокристаллы* в *базальтах* и *лавах* разных вулканов. Более железистые О. характерны для *габброидных* пород, для *траштов* и *мн. базальтов*. Под влиянием гидротермальных растворов О. легко переходит в *серпентин*, реже — в *талк* и др. минералы. Получают О. из сплавов соответствующего состава, содержится обычно в *шлаках*. Маложелезистые О. и оливинные породы используют в *произв-ве огнеупорных материалов*, *хризолит* — как драгоценный камень.

Лит.: Лазаренко Е. К. Курс минералогии. М., 1971; Минералы. Справочник, т. 3, в. 1. М., 1972; Дир У. А., Хауи Р. А., Зусман Дж. Породообразующие минералы, т. 1. Пер. с англ. М., 1965. О. И. Матковский.

**ОЛОВА СПЛАВЫ** — сплавы на основе олова. В пром. масштабах используются с первой половины 19 в. Олово с большинством металлов образует *твердые растворы* с ограниченной растворимостью при комнатной т-ре, а также интерметаллические соединения — *станниды*. О. с. отличаются *низкой прочностью*, *твердостью*, *низкой т-рой плавления* (табл. 1, 2 с. 110). Свинец, вводимый в сплавы в основном как *заменитель дефицитного олова*, снижает т-ру *кристаллизации*, но ухудшает *смазываемость*, *облуживаемость*, *твердость*, *прочность* и *пластичность*. Кадмий и таллий повышают т-ру *затвердевания*. Сурьма, повышая *прочность* и *твердость*, снижает *пластичность* и *усталостную прочность*. Увеличение содержания сурьмы в сплавах приводит к *охрупчиванию*. Медь предохраняет от *ликвации*, повышает *прочность* и *твердость*, но снижает *пластичность* и *коррозионную стойкость*. Примеси алюминия и цинка образуют пленки окислов, препятствующие *смазыванию* и *растеканию* О. с. по поверхности др. металлов, что затрудняет *пайку* и *лужение*. Железо и мышьяк ухудшают *пластичность*, повышают *твердость* и *хрупкость*.

В зависимости от назначения О. с. подразделяют на подшипниковые, легкоплавкие и припой. Подшипниковые О. с. применяют для изготовления подшипников, эксплуатируемых при высоких напряжениях и большой ударной нагрузке (более  $100 \text{ кгс} \cdot \text{м} / \text{см}^2 \cdot \text{сек}$ ) (см. также *Оловянистый баббит*). Легкоплавкие О. с. являются эвтектическими. Они характеризуются низкой т-рой плавления (до  $230^\circ \text{C}$ ), хорошо смачивают др. металлы и сплавы, хорошо облуживаются, достаточно прочны. Их используют для пайки различных изделий, для лужения, для соединения керамики с металлами и сплавами (см. также *Легкоплавкие сплавы*). Оловянные припой служат для соединения металлических изделий. Их т-ра плавления ниже  $260^\circ \text{C}$ , они относятся к низкотемпературным припоям, характеризуются малой твердостью, хорошей смачиваемостью

большинства металлов и сплавов, высокой *жидкотекучестью* (63—135 см), хорошей *электропроводностью* ( $6,9\text{—}5,1 \text{ м} / \text{ом} \cdot \text{мм}^2$ ), пластичностью и сопротивлением усталости. Мех. свойства припоев на основе олова сравнительно низкие: предел прочности на растяжение  $2,6\text{—}5,9 \text{ кгс} / \text{мм}^2$ , относительное удлинение  $25\text{—}63\%$ ,  $HB = 10,5\text{—}14,9$ . Их применяют для пайки изделий, эксплуатируемых в условиях вибрационных и ударных нагрузок и не подвергающихся воздействию больших нагрузок и высоких т-р (см. также *Припой*).

Лит.: Справочник по машиностроительным материалам, т. 2. М., 1959; Л а к е д е м о н с к и й А. В., Х р я п и н В. Е. Паяние и припой. М., 1961; П е т р у н и н И. Е. Физико-химические процессы при пайке. М., 1972. [В. В. Жиженко.]

**ОЛОВО** (Stannum), Sn — хим. элемент IV группы *периодической системы элементов*; ат. н. 50, ат. м. 118,69. Серебристо-белый блестящий металл с голубоватым оттенком. В соединениях проявляет степени окисления

Т а б л и ц а 1. Химический состав и температура затвердевания олова сплавов

Марка сплава	Содержание элементов, %						Температура затвердевания, °C	
	Sn	Pb	Cd	Ti	Zn	Прочие	Начало	Конец
—	Основа	—	—	—	—	0,5Al	229	229
—	»	—	—	—	—	0,75Cu	227	227
—	»	—	—	—	—	3,5Ag	221	221
Л199	»	—	—	—	8,9	—	199	199
Л183	»	38,1	—	—	—	—	183	183
—	»	37,0	—	—	—	3,0Sn	—	—
—	»	24,0	—	—	5,0	—	177	177
—	»	30,0	—	10,0	—	—	180	150
Л145	»	32,0	18,2	—	—	—	145	145
—	»	28,6	16,7	—	2,25	—	138	138
Л130	»	30,0	13,0	5,0	—	—	130	130

Т а б л и ц а 2. Свойства олова сплавов

Марка сплава	$D$ , г/см <sup>3</sup>	$\rho$ , ом $\times$ мм <sup>2</sup> /м	$\sigma_B$ , кгс/мм <sup>2</sup>	$\delta$ , %	$\psi$ , %	HB	Прочность шва при пайке, кгс/мм <sup>2</sup>
Л199	—	—	7,5	50	—	14	—
Л183	0,54	0,145	5,2	35	95,5	12,6	9,8
Л145	7,96	0,120	6,7	62,5	—	15,3	8,5
Л130	7,8	0,141	7,6	5,6	20,2	20,2	4,4

2 и + 4. Природное О. состоит из 10 изотопов с массовыми числами 112, 114—120, 122 и 124. Изотоп  $^{124}\text{Sn}$  слабо радиоактивен. Получено также более 10 искусственных радиоактивных изотопов. О. известно с глубокой древности. Начало его пром. применения относится к 14 в. Содержание олова в земной коре  $4 \cdot 10^{-3}\%$ . Из минералов пром. значение имеют касситерит (оловянный камень)  $\text{SnO}_2$  и станнин (оловянный колчедан)  $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ . О. полиморфно, ниже  $t_{\text{р-р}}$   $13,2^\circ\text{C}$  существует альфа-модификация (серое О.) с кубической структурой типа *алмаза* и периодом решетки  $a = 6,4891 \text{ \AA}$  ( $t_{\text{ра}} 20^\circ\text{C}$ ); выше  $t_{\text{р-р}}$   $13,2^\circ\text{C}$  устойчива бета-модификация (белое О.), кристаллическая решетка к-рой — тетрагональная с периодами  $a = 5,831 \text{ \AA}$  и  $c = 3,181 \text{ \AA}$  ( $t_{\text{ра}} 25^\circ\text{C}$ ). При переходе бета- в альфа-модификацию значительно (на 25,6%) увеличивается удельный объем металла, к-рый рассыпается в серый порошок. Процесс резко ускоряется при наличии зародышей альфа-олова («оловянная чума»). *Плотность* О. ( $t_{\text{ра}} 20^\circ\text{C}$ )  $7,30 \text{ г/см}^3$ ;  $t_{\text{пл}} 231,9^\circ\text{C}$ ;  $t_{\text{кип}} 2270^\circ\text{C}$ ; температурный коэфф. линейного расширения  $22,4 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$ ; коэфф. теплопроводности ( $t_{\text{ра}} 20^\circ\text{C}$ )  $0,156 \text{ кал/см} \cdot \text{сек} \cdot \text{град}$ ; удельная теплоемкость ( $t_{\text{ра}} 20^\circ\text{C}$ )  $0,0540 \text{ кал/г} \cdot \text{град}$ ; удельное электрическое сопротивление ( $t_{\text{ра}} 20^\circ\text{C}$ )  $11,5 \cdot 10^{-6} \text{ ом} \cdot \text{см}$ . Мех. св-ва О. ( $t_{\text{ра}} 20^\circ\text{C}$ ): предел прочности на растяжение  $1\text{—}4 \text{ кгс/мм}^2$ ; относительное удлинение 40%; относительное сужение 75%; модуль норм. упругости  $5500 \text{ кгс/мм}^2$ ;  $HB = 5$ . Зависят они от чистоты, обработки и  $t_{\text{р-р}}$  металла. В разбавленной соляной к-те О. растворяется очень медленно, в концентрированной к-те (особенно при нагревании) быстро. Разбавленная серная к-та на него почти не действует, концентрированная азотная к-та взаимодействует с образованием двуокиси олова, в разбавленной холодной азотной к-те О. медленно растворяется с образованием нитрата  $\text{Sn}(\text{NO}_3)_2$ . О. растворяется в сильных щелочах, что используют при его регенерации. На воздухе при нормальной  $t_{\text{р-р}}$  О. не окисляется, поскольку покрыто тонкой защитной пленкой окиси  $\text{SnO}_2$ .

Заметное окисление наблюдается при  $t_{\text{р-р}}$   $150^\circ\text{C}$ , с повышением  $t_{\text{р-р}}$  окисляемость увеличивается. Галогены на холоду с О. взаимодействуют медленно с образованием *галогенидов*. Наблюдается энергичное взаимодействие при нагревании. Сера образует с О. *сульфиды*. С углеродом, азотом, бором, молибденом, осмием, рением и вольфрамом О. не взаимодействует. С алюминием, висмутом, кадмием, галлием, германием, индием, свинцом, кремнием, таллием и цинком образует простые эвтектические смеси, в заметных количествах растворяет в твердом состоянии висмут, кадмий, индий, свинец, сурьму и цинк. Многие металлы в твердом О. растворяются в очень малых количествах, но образуют интерметаллические соединения. С водородом О. образует разлагающийся при комнатной  $t_{\text{р-р}}$  *гидрид*  $\text{SnH}_4$  — ядовитый газ. О. получают из руд, содержащих касситерит. Руду обогащают методами гравитационного разделения, флотации и магнитной сепарации. Концентрат подвергают предварительной очистке от примесей *обжигом* (удаляя серу и мышьяк) и выпечиванием соляной к-той (очищая от железа, мышьяка, висмута и сурьмы) с последующим магн. отделением магнетита и вольфрамита. Очищенный концентрат плавят в смеси с углем и *флюсами*, получая черновое металл. Восстановительную плавку ведут в условиях, при к-рых окись олова восстанавливается до металла, а окись железа — только до закиси, переходящей в шлак. Из бедных концентратов О. извлекают хлорированием, основанном на летучести хлоридов олова. Черновое О. очищают от железа медленным охлаждением расплава и отфильтровыванием выпадающих в осадок интерметаллических соединений. О. очищают от меди добавлением к расплаву элементарной серы и отделением всплывающих сульфидов меди, от мышьяка и сурьмы — введением в расплав алюминия и удалением всплывающих интерметаллических соединений  $\text{AlAs}$  и  $\text{AlSb}$ , от свинца — присадками хлористого олова, к-рые взаимодействуют со свинцом с образованием

удаляемого хлористого свинца. Для более глубокой очистки металл подвергают электролитическому рафинированию. О. высокой чистоты получают зонной плавкой. О. — мягкий и пластичный металл, прокатываемый в тонкие листы и фольгу. Если О. заражено «оловянной чумой», его переплавляют. О. применяют гл. обр. для произ-ва белой жести, различных *припоев, баббитов, бронз и латуней*, для изготовления фольги, *типографских сплавов, химикатов, предохранительных легкоплавких сплавов*. О. высокой чистоты — материал полупроводниковой техники. О. химически устойчиво, его соли безвредны, поэтому оно применяется для лужения консервных банок и пищевой посуды. Двуокись О. используют в произ-ве *эмалей и глазурей*, для полирования стекла; окись О. — в стекольном произ-ве (для получения рубинового стекла). Кристаллическое  $\text{SnS}_2$  («сухальное золото») входит в состав красок, имитирующих позолоту; станнат натрия  $\text{Na}_2\text{SnO}_3$  используют

в про травном крашении тканей. См. также *Олова сплавы*.

Лит.: Мурач Н. Н. [и др.]. Металлургия олова. М., 1964; Селиванов И. М., Баймаков А. Ю. Полупроводниковое производство олова высокой чистоты. В кн.: Синтез, очистка и анализ неорганических материалов. Новосибирск, 1971; Некрасов Б. В. Основы общей химии, т. 2. М., 1973. В. И. Ниженко.

**ОЛОВЯНИСТАЯ БРОНЗА** — бронза, основным легирующим элементом которой является олово. О. б. применяли за 3000 лет до н. э. Сплав отличается хорошими мех. св-вами, мало чувствителен к перегреву и газам, легко сваривается и паяется. Олово повышает *твердость и прочность* сплава, но снижает *пластичность*. Кроме олова, в О. б. вводят фосфор, цинк, свинец и никель (табл.). Фосфор раскисляет и рафинирует сплав, улучшает *жидкотекучесть, коррозионную стойкость и износостойкость*, повышает прочность. Цинк улучшает технологические свойства сплава. Свинец повышает *плотность* сплава, улучшает антифрикционные св-ва, обрабатываемость резанием, коррозионную стойкость в некоторых средах, однако снижает пластичность. Никель измельчает структуру,

#### Химический состав оловянистых бронз

Марка бронзы	Содержание элементов, %				
	Cu	Sn	P	Zn	Pb
<b>Деформируемые бронзы</b>					
БрОФ6,5-0,15	Основа	6—7	0,1—0,25	—	—
БрОФ7-0,2	»	6—8	0,1—0,25	—	—
БрОФ6,5-0,4	»	6—7	0,3—0,4	—	—
БрОФ4-0,25	»	3,5—4,0	0,2—0,3	—	—
БрОЦ4-3	»	3,5—4,0	—	2,7—3,3	—
БрОЦС4-4-2,5	»	3—5	—	3—5	1,5—3,5
БрОЦС4-4-4	»	3—5	—	3—5	3,5—4,5
<b>Литейные бронзы</b>					
БрОЦС3-12-5	Основа	2—4	—	8—15	3—6
БрОЦС5-5-5	»	4—6	—	4—6	4—6
БрОЦС6-6-3	»	5—7	—	5—7	2—4
БрОЦС4-4-17	»	3,5—5,5	—	2—6	14—20
БрОЦС3,5-6-5	»	3—4,0	—	5—7	4—6
БрОФ10-1	»	9—11	0,8—1,2	—	—
БрОС10-10	»	9—10	—	—	6—11
БрОС5-25	»	4—6	—	—	23—27
БрОЦ10-2	»	9—11	—	1—3	—
БрО19	»	18—19,5	—	—	—
БрОЦСН3-7-5-1	»	2,5—4,5	—	6—9,5	3—6

Примечание: Сплав марки БрОЦСН3-7-5-1 содержит 0,5—1,5% Ni.

овыняет прочность, улучшает антифрикционные свойства, снижает пластичность. Алюминий, кремний, мышьяк, сурьма, висмут и железо уменьшают плотность сплава, ухудшают мех. св-ва, особенно пластичность. Для улучшения св-в многие О. б. подвергают *закалке*, гомогенизирующему *отжигу* и пр. В зависимости от состава различают О. б. двойные (простые) и многокомпонентные (специальные). По методу обработки О. б. подразделяют на *деформируемые бронзы* и *литейные бронзы*. Деформируемые О. б. достаточно пластичны и хорошо поддаются обработке давлением; предел их прочности на растяжение  $30 \div 80 \text{ кгс/мм}^2$ , относительное удлинение  $4 \div 60\%$ ,  $HB = 60 \div 200$ . Литейные О. б. отличаются высокими антифрикционными свойствами, хорошей жидкотекучестью, малым коэфф. линейной усадки, большой коррозионной стойкостью в морском климате, влажном и сухом паре. Их предел прочности на растяжение  $20 \div 35 \text{ кгс/мм}^2$ , относительное удлинение  $3 \div 35\%$ ;  $HB = 60 \div 80$ . Однако литейные О. б. склонны к образованию раскислоточенной усадочной пористости из-за большого интервала кристаллизации, что затрудняет получение плотного литья, и подвержены *ликвации*. Выплавляют О. б. чаще всего в индукционных печах. Полуфабрикаты из О. б. изготовляют в виде прутков, лент, полос и проволоки. Литейные О. б. применяют для изготовления арматуры, эксплуатируемой в пресной и в морской воде, антифрикционных деталей, для художественного литья. С разработкой новых сплавов применение О. б. стало ограниченным. Хим. состав литейных О. б. регламентируют ГОСТ 613—50 и спец. тех. условия.

*Лит.: Бочвар А. С. Металловедение. М., 1956; Справочник по машиностроительным материалам, т. 2. М., 1959; Сучков Д. И. Медь и ее сплавы. М., 1967; Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов, т. 1—2. Пер. с англ. М., 1962. [В. В. Жиженко.]*

**ОЛОВЯНИСТАЯ ЛАТУНЬ**, морская латунь — латунь, основным легирующим элементом которой является олово. Применяется со второй половины 19 в. В СССР выпускают О. л. четырех марок: ЛО90-1 (89—91% Cu; 0,75% Sn; остальное — цинк); ЛО70-1 (69—71% Cu; 1,5%

Sn; остальное — цинк); ЛО62-1 (61—63% Cu; 0,7—1,1% Sn; остальное — цинк); ЛО60-1 (59—61% Cu; 1—1,5% Sn; остальное — цинк). Добавка олова (0,5—1,5%) повышает прочность и твердость, но снижает пластичность и вязкость сплава вследствие легирования *твердого раствора* и уменьшения растворимости цинка в меди. В связи с этим даже в структуре латуни марки ЛО70-1, являющейся типичной альфа-латунью, в литом состоянии наблюдаются выделения *бета-фазы* и оловянистой составляющей — *гамма-фазы*, характеризующейся высокой твердостью и хрупкостью. Латуни марок ЛО62-1 и ЛО60-1 после горячего прессования (т-ра  $800^\circ \text{C}$ ) и быстрого охлаждения имеют двухфазную структуру (*альфа-фаза* + *бета-фаза*), а при замедленном охлаждении по границам зерен выделяется *гамма-фаза*, количество которой увеличивается с повышением содержания олова и замедлением остывания. Олово повышает *коррозионную стойкость*, особенно в морской воде, вследствие изменения природы *бета-фазы*, поэтому О. л. и наз. морскими латунями. Кроме того, на мех. св-ва сплава влияет деформирование, поскольку он подвергается *наклепу*. В связи с этим различают сплав твердый (подвергнут деформированию на 25—50%) и мягкий (после отжига при т-ре  $600\text{—}650^\circ \text{C}$ ). Плотность О. л.  $8,45\text{—}8,8 \text{ г/см}^3$ , т-ра плавления  $900\text{—}1015^\circ \text{C}$ . У мягкого сплава предел прочности на растяжение  $35\text{—}40 \text{ кгс/мм}^2$ , относительное удлинение  $40\text{—}60\%$ ,  $HB = 16\text{—}50$ ; у твердого сплава предел прочности на растяжение  $65\text{—}70 \text{ кгс/мм}^2$ , относительное удлинение  $4\text{—}10\%$ ,  $HB = 80\text{—}95$ . Потеря массы в морской воде  $0,4\text{—}0,55 \text{ г/м}^2$  в сутки. Выплавляют О. л. в основном в печах типа АЯКС. Полуфабрикаты из О. л. изготовляют в виде труб, прутков, листов, полос и проволоки. О. л. применяют в морском судостроении. Хим. состав О. л. регламентирует ГОСТ 15527—70.

*Лит.: Справочник по машиностроительным материалам, т. 2. М., 1959; Сучков Д. И. Медь и ее сплавы. М., 1967.*

[В. В. Жиженко.]

**ОЛОВЯНИСТЫЙ БАББИТ** — баббит на основе олова. Используется с 1839. По сравнению с др. баббитами обладает наиболее высокими антифрикционными св-вами, что обусловлено его *гетерогенной структурой*, состоящей из мягкой основы и включений твердых частиц. О. б. отличается большими *коррозионной стойкостью* и *теплопроводностью*, меньшим температурным коэфф. линейного расширения, чем другие баббиты. Меньше (в два-три раза) изнашивается, чем *свинцовистый баббит*. Недостатки сплава — высокая стоимость, низкая рабочая т-ра (до 120° С), плохие эксплуатационные свойства в условиях сухого трения. Осп. легирующим элементом О. б. является сурьма (до 12%), с которой олово образует альфа-, бета- и гамма-твердые растворы, а также хим. соединения электронного типа (станнид сурьмы  $\text{SnSb}$ ), плавящиеся при т-ре 425° С. С увеличением содержания сурьмы повышается *хрупкость* сплава. Для устранения *ликвации* в О. б. вводят медь (2,5—6,5%), которая образует с оловом соединение  $\text{Cu}_3\text{Sn}$ , препятствующее ликвации и увеличивающее гетерогенность структуры. Увеличение содержания меди приводит к значительному повышению *твердости* и охрупчиванию сплава. Положительное влияние на свойства О. б. оказывают небольшие количества кадмия, серебра и никеля; при значительных содержаниях их сплавы охрупчиваются. Вредной примесью является свинец, снижающий *ударную вязкость*. О. б. применяют в подшипниках, эксплуатируемых при больших ударных нагрузках (более 100 кгс·м/см<sup>2</sup>·сек). Хим. состав и св-ва О. б. регламентируются ГОСТом 1320—74.

Лит.: Шагин А. И. Антифрикционные сплавы. М., 1956; Справочник по машиностроительным материалам, т. 2. М., 1959.

[В. В. Жижченко.]

**ОЛОВЯННЫЙ ПОРОШОК** — мелкие частицы олова различной формы. В СССР выпускают О. п. марок ПОЭ, ПО1, ПО2 и ПО3, содержащие 99,0—99,5% Sn с примесями свинца, железа, меди, серы, висмута, мышьяка, сурьмы и кислорода. Осп. способ по-

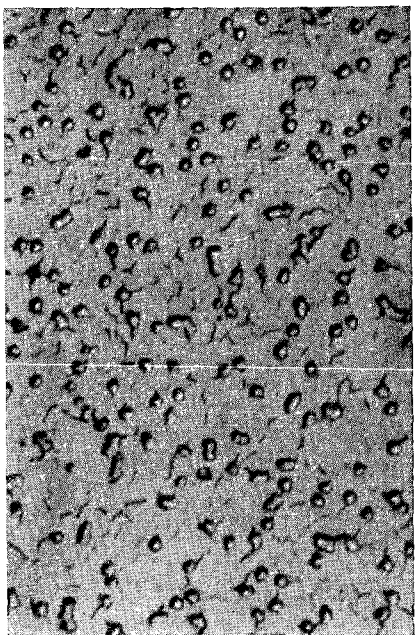
лучения О. п. — распыление жидкого олова сжатым воздухом (порошки марок ПО1, ПО2 и ПО3). О. п. марки ПОЭ получают электролитическим способом. Насыпная масса порошков марок ПОЭ и ПО1 3—4 г/см<sup>3</sup>, марок ПО2 и ПО3 3,2—4,2 г/см<sup>3</sup>, средний размер частиц порошка 100 мкм. О. п. применяют в произ-ве различных паст (для пайки изделий), электроугольных изделий, некоторых спеченных порошковых материалов. О. п. выпускают в соответствии с ГОСТом 9723—73.

Лит.: Ривлин Ю. И., Коротков М. А., Чернобыльский В. Н. Металлы и их заменители. Справочник. М., 1973; Цветные металлы. Свойства. Сортамент. Применение. М., 1973.

О. С. Ничипоренко.

**ОМЕГА-ФАЗА** (от греч.  $\omega$ μέγα — назв. последней буквы алфавита) — промежуточная фаза, образующаяся при бета — альфа-превращении. Обнаружил ее (1953) амер. металловед П.-Д. Фрост. Кристаллическая решетка О.-ф. — гексагональная с периодами  $a = 4,60 \text{ \AA}$ ,  $c = 2,82 \text{ \AA}$  и отношением  $c/a = 0,613$ . О.-ф. (рис.) закономерно ориентирована относи-

Омега-фаза в сплаве системы титан — марганец,  $\times 25\,000$ .





гально исходной бета-фазы таким образом, что плоскости  $(0001)_{\omega} \parallel \parallel (111)_{\beta}$  и направление  $[1120]_{\omega} \parallel \parallel [110]_{\beta}$ . Возникает в процессе термической обработки (*закалки, старения металлов*) сплавов титана с переходными элементами, сплавов на основе циркония, гафния и сплавов урана с цирконием и ниобием, а иногда при эксплуатации этих сплавов в условиях повышенных т-р. Образуется в результате резкого охлаждения (когда происходит бездиффузионное превращение) или изотермического распада (связанного с «расслоением» на участки различной концентрации легирующего элемента) метастабильной бета-фазы. Устойчива в критической области определенных электронных концентраций при т-ре ниже 400—500° С. В отличие от обычных *мартенситных превращений*, присущих сталям и сплавам на основе цветных металлов, образование О.-ф. не сопровождается появлением характерного рельефа на поверхности полированного образца. О.-ф. резко снижает пластичность сплавов, что часто исключает возможность их использования, значительно повышает прочность и упругие св-ва. Образование О.-ф. сопровождается отрицательным объемным эффектом. Кроме того, О.-ф. отличается положительным коэфф. электрического сопротивления. Выявляют ее в основном с помощью электронномикроскопического анализа, рентгеновского анализа, методом электросопротивления и дифрактометрического анализа.

Лит.: Носов Г. И. Фазовые превращения в сплавах титана. М., 1968; Гроби В. Ф. Основы металловедения и термической обработки сварных соединений из титановых сплавов. К., 1975; Маквиллэн А. Д., Маквиллэн М. К. Титан. Пер. с англ. М., 1958. В. Ф. Гроби.

**ОНИКС** (греч. *ὄνυξ*, букв. — ноготь),  $\text{SiO}_2$  — минерал класса *силикатов*, грубополосчатая разновидность *агата*. Иногда О. называют *агат* или его разновидность. В зависимости от окраски чередующихся слоев различают: *с о б с т в е н н о* О. — темно-серые слои с молочного-белыми; *с е р д о л и к о в ы й* О. (карнеол-оникс) — красные слои с белыми; *с а р д о н и к с* — бурые слои с белыми; *х а л ц е д о н о н и к с* — серые или голубоватые слои с белыми; *а р а б с к и й* О. — белые

слои с черными и др. Названием «яшмовый оникс» и «опал-оникс» обозначают тонкополосчатые *яшмы* и *опалы*, в к-рых перемежаются светлые и темные слои. Различают также кальцитовый О. — натечные полосчатые кальциты; мраморный О. — слоистая известняковая накипь; восточный О. — полосчатый окрашенный травертин. О. используют в ювелирном деле, для изготовления украшений и как поделочный камень. Наиболее часто его применяют как материал для глиптики. Рельефное изображение на О. обычно делают по белому слою, а темный слой служит фоном; для получения пинталии изображение вырезают в черном прослое, вскрывая при этом белый, с тем чтобы получился белый контур.

Лит.: Ферсмэн А. Е. Очерки по истории камня, т. 1. М., 1954; Минералы. Справочник, т. 2, в. 2. М., 1965; Лазаренко Е. К. Курс минералогии, М., 1971; Дэна Дж. Д., Дэна Э. С., Фронделъ К. Система минералогии, т. 3. Пер. с англ. М., 1966. О. И. Матковский.

**ОПАЛ** (лат. *opalus*, от санскр. *упала* — драгоценный камень),  $\text{SiO}_2 \times \times n\text{H}_2\text{O}$  — минерал класса *силикатов*. Представляет собой типичный твердый гидроксиль, состоящий из аморфизованной смеси *деуокиси кремния* и молекулярной воды. Для О. характерно очень большое количество разновидностей, различаемых по окраске, особенностям состава, характеру выделений и условиям образования: *б л а г о р о д н ы й* О. — с бриллиантовой игрой различных цветов; *о г н е н н ы й* (пламенный) О. — преим. с игрой красных и оранжевых цветов; *д ж и р а з о л ь* — голубоватый, белый, просвечивающий, с красноватыми рефlekсами при ярком свете; *г и д р о ф а н* — пористый и мутный в сухом состоянии, прозрачный в воде; *г и а л и т* — прозрачный, как стекло, в виде корок и натечных масс; *о б ы ч н ы й* О. — бесцветный, без игры цветов, молочный, восковой и т. д.; *д е р е в я н и с т ы й* О. — желтоватой или буроватой окраски, образующий псевдоморфозы по древесине; *г р е п е л и д и а т о м и т* — О. органического происхождения и др. В составе О. преобладает  $\text{SiO}_2$  (до 98—99%). Содержание воды до 20% (иногда до

32%), но обычно 4—9%. Примеси: кальций, алюминий, калий, натрий, железо и магний, редко — хром, никель, кобальт и марганец. В отличие от кварца легко растворяется в горячем едком кали. В структурном отношении — рентгеноаморфный, но нередко дает линии на порошкограммах. Кристаллическая фаза обычно представлена альфа-кristобалитом, к-рый характеризуется неупорядоченностью и дефектностью структуры и наз. «опаловым кристобалитом». Некоторые О. дают также линии тридимита и кварца. Встречается в виде натечных и почковидных агрегатов, конкреций, корок, оолитов, а также сплошных или земных скоплений. Спайность отсутствует, иногда наблюдаются трещины дегидратации. Плотность 1,9—2,3, чистых разновидностей 2,0—2,2 г/см<sup>3</sup>. Хрупкий. Твердость 5—6,5. Цвет белый, бледно-желтый, бурый, зеленый, серый, голубой и др.; иногда бесцветный или опалесцирует (благородный опал) (см. *Цвет минералов*). Черта белая до слабо окрашенной. Блеск матовый до стеклянистого, иногда жирный, перламутровый, смоляной (см. *Блеск минералов*). Излом раковистый до неровного (см. *Излом минералов*). Некоторые О., особенно гиалит, обнаруживают яркую люминесценцию. О. изотропен, частично аномально анизотропен (от внутренних напряжений) и ведет себя как одноосный, отрицательный минерал. Показатель преломления от 1,435 до 1,455. О. образуется при низких т-рах из гидротермальных растворов в трещинах, жеодах и минеральных эффузивных пород, в полостях и трещинах рудных жил; выделяется из горячих источников и гейзеров в виде накипи кремнистого туфа, гейзерита и кахолонга. Кроме того, О. — типичный минерал зоны гипергенеза и биогенных процессов. Нередко осаждается непосредственно из растворов. О. — главный породообразующий минерал кремнистых осадочных пород (опок, трепелов, диатомитов, радиоляритов и др.), распространенных среди мезозойских и более молодых отложений, нередко является цементом песчаников. О. синтезирован реакци-

ей фторокремниевой к-ты со стеклом, а также при разложении хлористого и фтористого кремния. Разности благородного О. ценятся как поделочный или полудрагоценный камень. Диатомовые породы применяют в химической, керамической промышленности и др. областях.

Лит.: Минералы. Справочник, т. 2, в. 2. М., 1965; Лазаренко Е. К. Курс минералогии, М., 1971; Дэна Дж. Дэна Э. С., Фрондель К. Система минералогии, т. 3. Пер. с англ. М., 1966. О. И. Матковский.

**ОПОКА** — осадочная кремнистая горная порода, состоящая в основном из мелкодзернистого и аморфного водного кремнезема. Содержит примеси глинистого и карбонатного вещества, кремниевых органических остатков, а также обломки кварца, полевых шпатов, глауконоита, пирита, халцедона, кристобалита и др. минералов. Иногда содержит вулканическое стекло. По минер. и хим. составу очень близка к трепелу, differing от него большей плотностью и твердостью, а также раковистым изломом. Цвет О. изменяется от светлого-серого до темно-серого, почти черного. Объемная масса обычно выше, чем у трепела, и составляет от 1,04 до 1,84 г/см<sup>3</sup>. Плотность 2,3—2,4 г/см<sup>3</sup>. Хим. состав О. (%): SiO<sub>2</sub> — 74 ÷ 90; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — 6,0 ÷ 10,96; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — 1,44 ÷ 4,8; CaO — 0,93 ÷ 5,0; MgO — 0,67 ÷ 1,84. Чистые разновидности О. характеризуются высокими адсорбционными св-вами (см. *Адсорбция*). О. широко распространены гл. обр. среди палеогеновых и частично верхнемеловых отложений. О. применяют в качестве адсорбента для очистки органических веществ — растительных масел, сахарных сиропов, фруктовых соков, вин и др., а также в качестве гидравлической добавки в строительные материалы. Используют О. и как термозвукоизоляционный материал.

Лит.: Требования промышленности к качеству минерального сырья. Справочник для геологов, в. 21. Григорьев и М. В. Диатомит, трепел, опока, М., 1962; Дистанов У. Г. [и др.]. Кремнистые породы (диатомиты, опоки, трепелы) верхнего мела и палеогена Урало-Поволжья. Казань, 1970.

Д. Н. Коваленко.

**ОПТИЧЕСКАЯ АНИЗОТРОПИЯ** [от греч. *ὀπτική* (*θεωρία*) — наука о зрительных восприятиях] — различные оптические св-ва материала в разных

направлениях. Различают О. а. естественную и искусственную. Естественная О. а. свойственна *кристаллам*, не обладающим кубической симметрией. Искусственная О. а. возникает в оптически изотропных материалах, в том числе в кристаллах кубической симметрии, под действием мех. (см. *Фотоупругость*), тепловых (неравномерный нагрев, *закалка*), электр., магн. и др. полей. О. а. гетерогенных материалов (см. *Гетерогенная структура*) обуславливается как *анизотропией* частиц материала, так и их формой и взаимным расположением. Для оптически анизотропных материалов зависимость вектора электростатической индукции  $\vec{D}$  и вектора плотности тока проводимости  $\vec{j}$  от вектора напряженности  $\vec{E}$  электр. поля световой волны устанавливается с помощью соответственно тензора диэлектрической постоянной  $\epsilon_{ih}$  и тензора проводимости  $\sigma_{ih}$ . В прозрачных оптически анизотропных материалах ( $\sigma_{ih} = 0$ ) направление перемещения поверхности постоянных фаз (направление нормали) световой волны в общем случае не совпадает с направлением движения энергии (лучей). Фазовые скорости и направления колебаний световых волн находят геометрическими построениями на эллипсоиде волновых нормалей. Направление в оптически анизотропных материалах, в к-ром распространяется одна волна (или две тождественные), наз. оптической осью. Различают одно- и двухосные *оптические материалы*. К одноосным относятся кристаллы гексагональной, тетрагональной и тригональной, а к двухосным — ромбической, моноклинной и триклинной систем. В двухосных кристаллах различают оси нормалей (оптические оси) и оси лучей. О. а. проявляется при преломлении, поглощении, рассеивании или др. взаимодействиях света с материалом. О. а. прозрачных материалов при преломлении света на границе между изотропным и анизотр. материалами проявляется в возникновении в анизотропном материале двух волн, распространяющихся с разными скоростями. В двухосных оптически анизотропных материалах вследствие О. а. наблюдается явление внешней и

внутренней конической рефракции. В оптически анизотропных поглощающих материалах ( $\sigma_{ih} \neq 0$ ) в направлении нормали распространяются две волны с разными фазовыми скоростями, направлениями колебаний и коэфф. поглощения. Этим, в частности, объясняется *плеохроизм* некоторых кристаллов.

Лит.: Шубников А. В. Основы оптической кристаллографии. М., 1958; Фриш С. Э., Тиморева А. В. Курс общей физики, т. 3. М.—Л., 1962; Зоммерфельд А. Оптика. Пер. с нем. М., 1953; Борн М., Вольф Э. Основы оптики. Пер. с англ. М., 1973.

Н. Я. Горбань.

## ОПТИЧЕСКАЯ ДЕФЕКТОСКОПИЯ

— дефектоскопия, основанная на освещении контролируемого изделия лучами видимой области спектра. Оптический контроль несложен, непродолжителен и сравнительно недорогой. Часто О. д. предшествует др. методам *дефектоскопии*. Различают оптический контроль визуальный и с помощью светочувствительных приборов. Миним. размер дефекта, выявляемого визуальным контролем (напр., проекторами, компараторами, трубоскопами), зависит от особенностей исследуемой поверхности, уровня яркости, а также от контраста яркости между изделием и фоном. С помощью проекторов и компараторов, улучшающих условия наблюдения, контролируют небольшие точные изделия. С помощью оптических компараторов проектируемое на экран увеличенное теневое изображение изделия контролируют, сравнивая его с чертежом. Внутренние поверхности полых труб, камер и др. изделий исследуют трубоскопами. Труднодоступные или скрытые поверхности осматривают с помощью зеркал и перископов. Для обнаружения и исследования поверхностных дефектов используют линзы и микроскопы. Наиболее мелкие поверхностные дефекты выявляют, изготовляя пластические отпечатки (реплики) с поверхности изделия, к-рые затем исследуют под микроскопом. Так, при 500-кратном увеличении обнаруживают *трещины* (1—1,5 мкм) на поверхности эмалированных изделий. *Дефекты металлов* и дефекты

др. непрозрачных материалов исследуют с помощью металлографического микроскопа (рис.). Его применяют, прибегая к подсвечиванию, и для исследования изделий с неровной поверхностью. Контроль с помощью светочувствительных приборов (фотоэлементов, фоторезисторов) и систем заменяет оптический визуальный контроль и предотвращает возможные ошибки оператора. О. д. дает возможность выявлять поверхностные дефекты размером более  $0,25 \text{ мкм}$  и неровности поверхности глубиной более  $0,3 \text{ мкм}$ . Кроме того, О. д. применяются для изучения св-в тонких пленок, поверхностной неоднородности и мех. деформации, формы и распределения изъязвлений при травлении и коррозии металлов, топографии границ зерен в сплавах, а также для изучения скорости отложения и удаления веществ при хим. и электролитическом травлении.

Лит.: Панченко Е. В. [и др.]. Лаборатория металлографии. М., 1965.

В. А. Рафаловский.

**ОПТИЧЕСКАЯ ПЛОТНОСТЬ** — свойство материала, характеризующее его непрозрачность для световых лучей. Мерой О. п. служит десятичный (иногда натуральный) логарифм отношения интенсивности монохроматического излучения  $I_0$ , падающего на материал толщиной  $d$ , к интенсивности излучения  $I$ , прошедшего через этот материал. Различают О. п. поглощения и О. п. ослабления, характеризующую ослабление (в результате поглощения, отражения от границ слоя и рассеяния на внутренних дефектах материала) излучения, прошедшего через материал. Физ. смысл О. п. вытекает из равенства  $D = kcd$ , где  $D$  — оптическая плотность;  $k$  — коэфф. поглощения, зависящий от природы материала, наличия в нем посторонних примесей, от т-ры и др. постоянно действующих факторов;  $c$  — концентрация поглощающего вещества в материале. О. п. характеризует поглощение света пленками, стеклами, кристаллами и др. оптически прозрачными материалами (см. *Оптические материалы*). Один и тот же материал может быть прозрачным в одной области

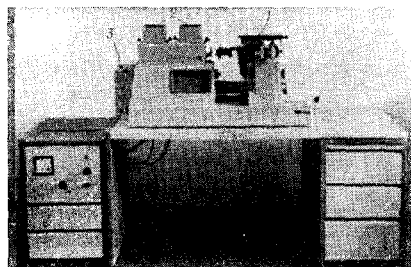
спектра и непрозрачным в другой. О. п. — важная количественная характеристика при фотометрических измерениях, когда приемником излучения являются светочувствительные *фотографические материалы*. О. п. системы последовательно расположенных материалов, поглощающих монохроматическое излучение, равна сумме О. п. каждого из них. Если материалы поглощают излучение в определенном спектральном интервале неселективно (т. е. коэфф. поглощения не зависит от длины волны излучения), эта особенность действительна для любых полихроматических излучений в данном спектральном интервале. При селективном поглощении О. п. системы для немонахроматического излучения меньше суммы О. п. материалов-компонентов. Часто пользуются понятием прозрачности материала, поглощающего излучение в определенном спектральном интервале, определяя ее как отношение  $T = I_0/I$ . О. п. поглощения при этом определяют по ф-ле  $D = -\ln 1/T = -\ln T$ . О. п. материала без центров рассеяния вычисляют по формуле  $D = kcd - \ln [(1 - R_1) \times (1 - R_2)]$ , где  $R_1$  и  $R_2$  — коэфф. отражения соответственно от передней и задней поверхностей слоя материала. О. п. материала, в к-ром есть центры рассеяния, зависит от геометрии падающего пучка и приемника излучения.

Лит.: Общий курс физики, т. 3. Ландсберг Г. С. Оптика. М., 1957; Шилловский А. А. Прикладная физическая оптика. М., 1961; Вуд Р. Физическая оптика. Пер. с англ. Л.—М., 1936.

Г. Л. Буренков.

**ОПТИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ** — твердые кристаллические или аморфные материалы, отличающиеся про-

Металлографический микроскоп (1), используемый в оптической дефектоскопии, с осветителями (2) и фотокамерой (3).



прозрачность в различных участках оптического диапазона, высокой однородностью и строго определенными значениями оптических свойств. К некоторым из них предъявляются дополнительные требования: стойкость к длительному воздействию солнечного излучения, возможность нанесения стойких просветляющих слоев, низкая (а иногда высокая) излучательная способность при нагреве. По строению, свойствам и технологии изготовления О. м. подразделяют на оптические стекла, оптические *монокристаллы* и оптические поликристаллические материалы (см. *Поликристалл*). Для оптических стекол характерна высокая прозрачность в видимой области спектра, атмосферостойкость, твердость и мех. прочность. Простая технология получения стекол позволяет изготавливать из них изделия больших размеров и сложной конфигурации. Оптические характеристики стекол зависят в основном от хим. состава и технологии получения. Такие стекла используют для изготовления оптических приборов и инструментов, применяемых в видимой части спектра (см. *Оптическое стекло*). Среди силикатных стекол наиболее широкое применение получило *кварцевое стекло*, отличающееся высоким светопропусканием в ультрафиолетовой, видимой и инфракрасной областях (до 4,5 мкм), высокой термостойкостью и огнеупорностью. Наряду с кварцевым стеклом для приборов инфракрасной техники применяют германатные, антимонатные, теллуристовые и теллуратовые стекла, прозрачные в диапазоне до 6 мкм. Их т-ра размягчения 450—500° С. Такая же прозрачность у кальцевоалюминатных стекол, размягчающихся при высокой т-ре. Высокой прозрачностью в инфракрасной области (15—20 мкм) характеризуются бескислородные халькогениды стекла на основе мышьяка, селена и т. п. (см. также *Полупроводниковое стекло*). Из материалов на основе силикатных стекол изготавливают стекловолоконную оптику, способную передавать излучение оптического диапазона вследствие многократного отражения лучей от стенок световедущих волокон. Световоды применяют в медицине (для научных исследований, в тера-

пии и хирургии), в технике (при исследовании частей машины или конструкции, недоступных для осмотра). Перспективно их использование в технике связи и преобразования сигнала, особенно в совокупности с лазерным источником света. Оптические монокристаллы отличаются от других О. м. многообразием физ. и хим. св-в, эксплуатационных характеристик. У них высокая прозрачность в ультрафиолетовой и инфракрасной областях спектра: монокристаллы фторидов металлов прозрачны в диапазоне до 9—16 мкм, хлоридов — до 25—30, бромидов — 30—50, йодидов — 50—60, кислородных соединений (окислов, титанатов, нитратов) — до 6—10 мкм. Кроме того, они способны к поляризации оптического излучения. Некоторые монокристаллы относятся к оптически активным веществам, то есть к веществам, способным вращать плоскость поляризации проходящего через них поляризованного света. Так, фтористый магний, сапфир, кальцит, двуокись титана, окись цинка, слюда, сера, дигидрофосфаты аммония и калия, селен, теллур, сульфиды цинка и кадмия, вольфрамат кальция становятся двойкопреломляющими под воздействием магнитного (см. *Магнитооптические материалы*) или сильного электростатического (см. *Электрооптические материалы*) поля. Оптические монокристаллы применяют для изготовления приборов и инструментов, эксплуатируемых в ультрафиолетовой и инфракрасной областях спектра. Однако трудности выращивания больших однородных кристаллов ограничивают применение этих материалов для изготовления изделий больших размеров. К оптическим поликристаллическим относятся материалы, получаемые методами керамической технологии, — оптическая керамика. В ней удачно сочетаются высокие оптические и эксплуатационные свойства. Из оптической керамики изготавливают окна приемников излучения, основы интерференционных светофильтров и фоторезисторов, линзы, кюветы для работы в агрессивных средах и др. Перспективными О. м.

являются фотохромные стекла (напр., стекла с галогенидами серебра), обратимо изменяющие светопропускание при циклическом воздействии излучения оптического диапазона. О. м. применяются для произ-ва оптических приборов, в к-рых используются явления преломления, поляризации, поглощения, отражения, рассеяния и разложения света в спектр, для изготовления активных элементов твердотельных лазеров, в качестве линз, затворов, светофильтров и т. п.

Лит.: Бардин А. Н. Технология оптического стекла. М., 1963; Воронков А. Е. М. (и др.). Оптические материалы для инфракрасной техники. М., 1965; Цехомский В. А. Фотохромные стекла. «Оптико-механическая промышленность», 1967, № 7; Волюнец Ф. К. Оптические свойства и области применения оптической керамики. «Оптико-механическая промышленность», 1973, № 10; Винчелл А. И., Винчелл Г. Оптические свойства искусственных минералов. Пер. с англ. М., 1967.

М. В. Артамонова.

**ОПТИЧЕСКИЕ ПОКРЫТИЯ** — покрытия, наносимые на поверхность оптически прозрачных или непрозрачных конструктивных материалов. Обеспечивают соответствующее пропускание, отражение или поглощение падающего света в различных областях спектра. Различают О. п. отражающие («зеркальные»), поглощающие («черные»), антиотражающие («просветляющие»), корригирующие («нейтральные») и комбинированные. Функциональные особенности их в различных областях спектра неодинаковы (напр., высокое поглощение света в видимой области и эффективное отражение его в инфракрасной — у т. н. «черных зеркал»). В зависимости от спектральных характеристик О. п. подразделяют на широкополосные (на характеристиках покрытий есть достаточно протяженные области с практически постоянными значениями соответствующих оптических коэфф.) и высокоселективные (с крайне резкими спектральными зависимостями оптических коэфф.). По принципу работы различают покрытия простые (неинтерференционные) и интерференционные, по конструктивному выполнению — покрытия одно-, двух- и многослойные

(толщина одного слоя обычно не более 1000—1500 Å), а также покрытия с поперечной неоднородностью (однослойные покрытия, у к-рых значение показателя преломления изменяется по толщине). Для нанесения О. п. чаще всего применяют термическое испарение веществ в высоком вакууме, значительно реже — катодно-реактивное и высокочастотное распыление веществ, а также гальваническое осаждение. Термическое испарение связано с оптимизацией и тщательным контролем осн. технологических параметров процесса, важнейшим из к-рых является толщина, непрерывно контролируемая в процессе осаждения, как правило, оптическими методами (у многослойных покрытий толщина каждого слоя должна выдерживаться с точностью обычно от единиц до десятых долей процента). Для О. п. со значительным отражением в ультрафиолетовой области спектра целесообразен переход к сверхвысокому вакууму. В качестве испарителей наиболее удобны электроннолучевые устройства, особенно с прямым электроннолучевым нагревом испаряемого вещества. Катодно-реактивное распыление веществ применяют для осаждения некоторых окислов, высокочастотное — для осаждения некоторых многокомпонентных материалов, гальваническое — для нанесения некоторых простых поглощающих покрытий. Простые О. п. используются только как неселективные отражатели («металлические зеркала») или поглощатели («черни»). Отражающими О. п. служат гл. обр. пленки алюминия

(толщиной 1000—2000 Å), являющиеся единственным материалом, обладающим высоким коэфф. отражения в ультрафиолетовой (более 86% при 1260 Å), в видимой (~ 91% при 5500 Å) и в инфракрасной (более 98% при 10 мкм и далее) областях спектра. Кроме того, их оптические характеристики достаточно стабильны в обычных атм. условиях. Используются также пленки серебра (с наиболее эффективным отражением в видимой области, но с меньшей по сравнению с алюминием стабильностью оптических характеристик) и золота (с полной стабильностью ха-

характеристик практических при любых условиях эксплуатации: их отражательная способность в ультрафиолетовой области — посредственная, в видимой — средняя, в инфракрасной области не уступает отражательной способности алюминия и серебра). Другие металлы применяют редко. Поглощающими О. п. являются гл. обр. углеродные и металлические (фактически состоящие из тонкодисперсных частиц окислов, нитридов, силицидов или сульфидов алюминия, никеля, сурьмы и др.) черни. Из-за невозможности управлять спектральными характеристиками простые покрытия (особенно в точном приборостроении) вытесняются интерференционными. Интерференционные О. п. в общем случае представляют собой многослойные (от одного до нескольких десятков слоев) тонкопленочные (толщина слоя  $\sim 100 \div 1500 \text{ \AA}$ ) композиции из некоторых прозрачных в данной области спектра материалов с разными значениями показателя преломления  $n_D$ . При отражении электромагн. волны от внешней и внутренней границ каждого слоя возникают фазовые сдвиги, вследствие чего волна разделяется на два или более когерентных компонента; когда компоненты воссоединяются, образуется интерференционная картина, соответственно к-рой (в зависимости от длины волны) волна пропускается, отражается или гасится. Используя материалы с разными значениями показателя преломления

**Материалы и свойства оптических (интерференционных) покрытий**

Материал	$n_D$	Область спектра, мкм
NaAlF <sub>2</sub>	1,35	0,2—10
MgF <sub>2</sub>	1,38	0,2—5
SiO <sub>2</sub>	1,45	0,2—8
SiO <sub>x</sub>	1,55	0,3—8
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,69	0,2—7
SiO	1,85	0,8—7
ZrO <sub>2</sub>	2,40	0,25—7
CrO <sub>2</sub>	2,30	0,4—5
CuS	2,30	0,4—15
TiO <sub>2</sub>	2,30	0,4—12
Si	3,40	0,9—8
Ge	4,00	1,3—35

(табл.) и изменяя количество и относительную толщину слоев, создают О. п. с практически любой спектральной характеристикой в области от  $\sim 500 \text{ \AA}$  до  $\sim 50 \text{ мкм}$ .

Наиболее распространены одно- и двухслойные интерференционные покрытия, однако достаточную широкополосность или, наоборот, высокую селективность, а также не слишком большую зависимость оптических коэфф. от угла падения света и малые потери света обеспечивают только многослойные. Расчет многослойных интерференционных покрытий, т. е. определение количества, относительной толщины и порядка расположения слоев материалов с разными показателями преломления, ведется, как правило, методом последовательных приближений на цифровых вычислительных машинах (расчеты значительно упрощаются для т. н. ступенчатых покрытий, т. е. если величина показателя преломления от слоя к слою последовательно уменьшается в направлении внешнего слоя и для любого слоя оказывается меньше величины показателя преломления основы). Для расчета одно-, двухслойных и даже некоторых трехслойных интерференционных покрытий разработаны спец. таблицы и графики. Простые О. п. применяют в машиностроении, энергетике, авиации и ракетно-космической технике (гл. обр. для регулирования теплового режима поверхностей космических объектов в условиях преимущественно лучистого теплообмена), одно-, двух- и трехслойные интерференционные О. п. — в основном для просветления оптики. Осн. применение многослойных интерференционных О. п. — изготовление интерференционных светодиффракционных и зеркал для точного оптического приборостроения. О. п. применяют также для изготовления нейтральных корректирующих и поляризационных светодиффракционных, расщепителей луча, полосовых фильтров, «темных зеркал» для подавления оптических помех в инфракрасной аппаратуре, некоторых элементов приборов оптоэлектроники (световодов, разделительных

прослойки и т. п.), для корригирования линз и зеркал и т. п.

Лит.: Розенберг Г. В. Оптика тонкослойных покрытий. М., 1958; К ар д Н. Г. Анализ и синтез многослойных интерференционных пленок. Тап-лин, 1971; К о к с Дж. Т., Х а с с Г. Просветляющие покрытия для видимой и инфракрасной областей спектра. В кн.: Физика тонких пленок, т. 2. Пер. с англ. М., 1967; Т е л е н А. Конструирование многослойных интерференционных светопленок. В кн.: Физика тонких пленок, т. 5. Пер. с англ. М., 1972; А б е л е с Ф. Оптические свойства металлических пленок. В кн.: Физика тонких пленок, т. 6. Пер. с англ. М., 1973; Surface coatings. New York — London, 1973.

Г. В. Жуков, В. П. Никитский.

**ОПТИЧЕСКОЕ СТЕКЛО** — стекло, отличающееся высокой прозрачностью и оптической однородностью. Используется с начала 18 в. Характеризуется определенными значениями оптических констант — показателя преломления  $n_D$  (1,440—1,806) и коэфф. дисперсии  $\nu$  (70—25,4). Осн. компоненты большинства О. с. — двуокись кремния, окислы щелочных и щелочноземельных металлов в сочетании со мн. элементами III—VI групп периодической системы элементов. Различают два вида О. с.: кроны и флинт. К р о н ы — бесцветные стекла с малым значением показателя преломления (1,44—1,74) и высоким коэфф. дисперсии (70—56) (см. также Кроны). Ф л и н т ы — бесцветные стекла с большим значением показателя преломления и малым коэфф. дисперсии (табл.), что достигается введением окиси свинца и др. тяжелых окислов. Допустимые отклонения показателя преломления О. с. в зависимости от категории или класса могут изменяться от  $\pm 3 \cdot 10^{-4}$

до  $\pm 6 \cdot 10^{-4}$ ; средней дисперсии — от  $\pm 3 \cdot 10^{-5}$  до  $\pm 20 \cdot 10^{-5}$  (однородность партии стекла определяется расхождением показателя преломления). Термические напряжения в стекле не должны превышать 50 ммк/см. Высокие требования предъявляются также к бесцветности, безпузырности и хим. стойкости стекла. Технология изготовления О. с. предусматривает длительное мех. перемешивание расплава в процессе варки, использование особо чистых (с миним. содержанием красящих примесей) материалов, тщательный («тонкий») отжиг изделий. Варку О. с. ведут в одно- и двухгоршковых пламенных печах с использованием в качестве варочных сосудов керамических (многосамотных) или кварцевых горшков емкостью 100—1000 л. Варку очковых и др. менее ответственных О. с. осуществляют в ваннах печах. Стекла, агрессивные по отношению к материалам варочных сосудов (напр., кроны марок ТК, СТК, флинты марки БФ), варят в платиновых тиглях, помещенных в электр. высокочастотные печи. Разделку стекломассы осуществляют охлаждением ее непосредственно в варочных сосудах с последующей разбивкой на куски; отливкой стекла в стальную форму в виде блока; отливкой стекла в форму в виде бруса; прокаткой стекла в лист. О. с. выпускают в виде плит стандартных размеров, круглых или прямоугольных пластин, призм или прессовок, имеющих форму линз. Применяют О. с. для изготовления очковых линз, конденсоров, зеркальных отражателей, объективов микроскопов, фотоаппаратов, перископов и др. оптических приборов. На бесцветное О. с. разработаны ГОСТы

Типы оптических стекол (флинт)

Тип флинт	Особенности состава	$n_D$	$\nu$
Баритовые (БФ)	BaO, PbO — более 3%	1,52—1,57	55—47
Легкие (ЛФ)	PbO — 15—40%	1,54—1,58	47—41
Флинты (Ф)	PbO — 40—50%	1,61—1,62	37—35
Тяжелые (ТФ)	PbO — более 70%	1,64—1,69	32—31
Тяжелые баритовые (ТБФ)	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CdO, TiO <sub>2</sub>	1,70—1,80	47—26
Особые (ОФ)	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—



*Лит.*: Бардин А. Н. Технология оптического стекла. М., 1963; Справочник по производству стекла, т. 1. М., 1963; Стекло. Справочник. М., 1973; Физико-химические основы производства оптического стекла. Л., 1976.

М. В. Артамонова.

**ОПТОЭЛЕКТРОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ** — материалы оптоэлектронных устройств обработки, преобразования, хранения и передачи информации. Применяются для изготовления элементов оптической связи внутри устройств (диапазон длин волны  $0,4 \div 1,5$  мкм): источников излучения, оптической среды (управляемой, неуправляемой) и фотоприемников. В качестве О. м. чаще всего используют диэлектрики, полупроводники, металлы (в виде аморфных, моно- и поликристаллических слитков, таблеток, пленок и др.), реже — жидкости и газы. Среди О. м. когерентных источников излучения наибольший интерес представляют материалы полупроводниковых инжекционных лазеров: кремний, арсенид галлия, твердые растворы соединений  $A^{III}B^V$  —  $Ga_{1-x}Al_xAs$  (и гетероструктуры на их основе  $Ga_{1-x}Al_xAs$  —  $GaAs$ ). Для твердотельных лазеров используют иттривоалюминиевые гранаты, активированные ионами  $Nd^{+3}$ , силикатные стекла, напр. бариевый крон, также активированный ионами  $Nd^{+3}$  (применяется в волоконных лазерах). Широкое применение находят тонкопленочные О. м., напр. пленки  $ZnS$ , активированные марганцем. Из полупроводниковых О. м. используют также соединения типов  $A^{II}B^{VI}$ ,  $A^{VI}B^{IV}$  и другие. Применяют рубин ( $Al_2O_3 : Cr^{+3}$ ) и др. кристаллические материалы, активными примесями в к-рых служат ионы переходных металлов ( $Cr^{+3}$ ,  $Ni^{+2}$ ,  $Co^{+2}$ ), редкоземельных элементов ( $Nd^{+3}$ ,  $Pr^{+3}$ ,  $Ho^{+3}$ ,  $Er^{+3}$ ,  $Fm^{+3}$ ,  $Yb^{+3}$ ,  $Sm^{+2}$ ,  $Dy^{+2}$ ) и актиноидов ( $U^{+3}$ ). Для некогерентных источников излучения наиболее перспективны различные широкозонные полупроводники: монокристаллы типа  $A^{III}B^V$  и их твердые растворы, напр.  $GaAs$  —  $GaP$ ; карбида кремния; типа  $A^{II}B^{VI}$ , напр.  $ZnS$ .

Донорными примесями для материалов типа  $A^{III}B^V$  служат теллур, селен и сера; акцепторными примесями — цинк, кадмий, серебро и азот. Активными примесями в карбиде кремния являются алюминий и азот, в сернистом цинке — медь, серебро, алюминий, марганец и лантаниды. В источниках на основе сернистого цинка в качестве исходных материалов используют *люминофоры* марки ЭЛ. В управляемых оптических средах осуществляют модуляцию одного из параметров светового поля (амплитуды, фазы, поляризации) или отклонение светового луча по заданному закону (дефлекторы) на основе различных физ. эффектов. С этой целью применяют кристаллы  $KH_2PO_4$ ,  $NH_4H_2PO_4$ ,  $NH_4H_2AsO_4$ ,  $CsH_2AsO_4$  и их дейтерированные модификации, кислородно-октаэдрические *сегнетоэлектрические материалы*: ниобаты и танталаты лития, бария, стронция и др. Перспективен молибдат гадолия  $Gd_2(MoO_4)_3$ . В этих кристаллах реализуется линейный электрооптический эффект. Квадратичный электрооптический эффект используют в центросимметричных веществах, напр. в перовскитах —  $BaTiO_3$ ,  $KTa_{0,65}Nb_{0,35}O_3$ . Применяются *магнитооптические материалы* типа железоиттриевых и железогадолиниевых гранатов; перспективны тонкие монокристаллы и пленки с *доменной структурой*, напр. редкоземельные ферриты, обладающие высокой магнитооптической добротностью. Для модуляции излучений спонтанных источников, не являющихся строго монохроматичными, используют прозрачную сегнетоэлектрическую керамику на основе титаната и цирконата свинца, легированного лантаном, и жидкие кристаллы. Наиболее широко применяют сегнетоэлектрическую керамику типа ЦТСЛ с размерами зерен  $1 \div 5$  мкм. Недостатки О. м. из сегнетоэлектрической керамики — заметное старение и ползучесть, малое отношение сигнала к шуму. Недостаток жидких кристаллов — невысокое быстродействие ( $10^{-2} \div 10^{-4}$  сек). Однако жидкокристаллические О. м. приме-

няются достаточно широко благодаря большой подвижности структуры, легкости ее изменения под воздействием излучения, электр. и магн. полей, т-ры. Большой класс О. м. образуют среды акустооптических дефлекторов, из к-рых наиболее высокими акустооптическими характеристиками отличаются тяжелый флюит (стекла),  $\text{TeO}_2$  и  $\text{PbMoO}_4$  (вульфит). Перспективны теллуристые стекла; как высокочастотный материал — ниобат лития; для инфракрасных дефлекторов — халькогенидные стекла, а также германий, теллур и арсенид галлия. Наиболее разнообразные по своим функциям неуправляемые оптические среды выполняют на основе элементной базы волоконной оптики (силикатные и халькогенидные стекла). Самыми распространенными О. м. для фотоприемников являются кремний, соединения типа  $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$ , в меньшей степени — типа  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ . В фоторезисторах используют высокоомный кремний с удельным сопротивлением  $10^3 \div 10^5 \text{ ом}\cdot\text{см}$ , легируемый золотом, цинком и фосфором. В фотодиодах, фототранзисторах и др. приборах на основе  $p-n$ -переходов применяют монокристаллический кремний с удельным сопротивлением  $1 \div 15 \text{ ом}\cdot\text{см}$ . Большие возможности создания разнообразных электрически активных точечных дефектов в материалах типа  $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$  (сульфидах, селенидах, теллуридах кадмия, цинка и их твердых растворах) позволяют значительно расширить диапазон их параметров и повысить фоточувствительность. Эта особенность в сочетании с высокой технологичностью (материалы типа  $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$  получают в виде монокристаллов, в форме спеченных таблеток и пульверизированных слоев, в виде тонких пленок с различными геометрическими размерами, кристаллической структурой и электрофизическими св-вами) делает их основой для изготовления высокочувствительных фоторезисторов. Недостатки их — сравнительно невысокое быстродействие ( $\sim 10^{-3} \text{ сек}$ ), недостаточная температурная и временная стабильность некоторых па-

раметров. Для создания фоточувствительных центров (скомпенсированных акцепторов) в них вводят медь, серебро и золото, как коактиваторы — хлор и индий. См. также *Полупроводниковые материалы*, *Электрооптические материалы*.

Лит.: Елинсон М. И. Фундаментальные проблемы микроэлектроники и научно-технический прогресс. «Микроэлектроника», 1972, т. 1, в. 1; Фотооптические явления в полупроводниках и оптоэлектроника. Ташкент, 1972; Прикладная электролюминесценция. М., 1974; Физика и химия соединений  $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$ . Пер. с англ. М., 1970. С. В. Свечников.

**ОСМИЙ** (Osmium; от греч. ὀσμή — запах), Os — хим. элемент VIII группы периодической системы элементов; ат. н. 76, ат. м. 190,2; относится к металлам группы платины. Металл синевато-серого цвета. Очень твердый и хрупкий, растирается в порошок. В соединениях проявляет степенни окисления +2, +3, +4, +6 и +8, из них наиболее часто +6 и +8. Природный О. состоит из стабильных изотопов с массовыми числами 184 (0,018%), 186 (1,582%), 187 (1,64%), 188 (13,27%), 189 (16,14%), 190 (26,38%) и 192 (40,97%). Получены радиоактивные изотопы с массовыми числами 180—183, 185, 191, 193—195. О. открыл (1804) англ. химик С. Теннант в черном осадке, образующемся после обработки платины самородной «царской водкой». Содержание О. в земной коре  $5 \cdot 10^{-6}\%$ . В природе часто сопутствует платине. Образует очень редкие минералы группы осмистого иридия (природные сплавы осмия и иридия). Из них важнейшие — невьянскит, или осмистый иридий (Ir, Os), и сысертскит, или иридийский осмий (Os, Ir). Содержится также в сульфидных медноникелевых рудах, являющихся одним из осн. источников добычи металлов группы платины. Кристаллическая структура О. гексагональная плотноупакованная, типа магния, с периодами решетки  $a = 2,7341 \text{ \AA}$  и  $c = 4,3196 \text{ \AA}$  (при комнатной т-ре). Плотность (т-ра  $20^\circ \text{C}$ )  $22,61 \text{ г/см}^3$ ;  $t_{\text{пл}} 3045 \pm 30^\circ \text{C}$ ;  $t_{\text{кип}} 5027 \pm 100^\circ \text{C}$ ; удельная теплоемкость (т-ра  $25^\circ \text{C}$ )  $0,031 \text{ кал/г}\cdot\text{град}$ ; коэфф. теплопроводности (т-ра  $0-100^\circ \text{C}$ )  $0,208 \text{ кал/см}\cdot\text{сек}\cdot\text{град}$ ; температурный коэфф. линейного расширения (в интервале т-р  $0-100^\circ \text{C}$ )  $6,1 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$ ; удель-

не электр. сопротивление (т-ра 25° С) 9,66 мком·см; температурный коэфф. электр. сопротивления (в интервале т-р 0—100° С) 0,0042 град<sup>-1</sup>; удельная парамагнитная восприимчивость (т-ра 25° С) 0,052·10<sup>-6</sup> см<sup>3</sup>/г; модуль норм. упругости 57 000 кгс/мм<sup>2</sup>; модуль сдвига 22 000 кгс/мм<sup>2</sup>; *HV* отожженного О. при т-ре 25° С составляет 300—670 кгс/мм<sup>2</sup>, при т-ре 1200° С равна 140—410 кгс/мм<sup>2</sup> (диапазон значений обусловлен анизотропией). О. — практически недеформирующийся металл (дляковки и прокатки его сплавов необходима т-ра выше 1500° С), труднолетуч в высоком вакууме (давление насыщенного пара при т-ре 2500° С составляет 1·10<sup>-4</sup> мм рт. ст.). Однако при нагревании на воздухе уже при невысокой т-ре он улетучивается в результате образования летучей четырехокиси OsO<sub>4</sub>. О. — наименее благородный из металлов группы платины. В тонкий измельченном состоянии он окисляется кислородом воздуха уже при комнатной т-ре, при нагреве на воздухе сгорает, превращаясь в четырехокись. Известен также окисел OsO<sub>2</sub>. В компактном состоянии при комнатной т-ре на воздухе О. практически не изменяется. Порошкообразный О. при нагревании энергично соединяется с фтором, хлором (в зависимости от т-ры образуются смеси различных галогенидов типа OsX<sub>8</sub>, OsX<sub>6</sub>, OsX<sub>5</sub>, OsX<sub>4</sub>, OsX<sub>3</sub> и OsX<sub>2</sub>), серой (OsS<sub>2</sub>) и фосфором (OsP<sub>2</sub>). Легко поглощает водород. Взаимодействует с азотной (особенно концентрированной) и горячей серной к-тами, «царской водкой». Соляная к-та, свободная от кислорода, на него не действует. Сплавления металлический О. или осмистый иридий со смесью щелочи и сильного окислителя (перекисью натрия, бария, селитрой и др.), получают растворимые в соляной к-те соединения. О. образует многочисленные комплексные соединения, гл. обр. анионного типа. Преобладающее координационное число — шесть, напр. соединения типа M<sub>2</sub>[OsCl<sub>6</sub>]. О. сплавляется с большинством металлов, образуя твердые растворы и интерметаллические соединения. Осмиевая чернь отличается каталитической активностью, но осмиевые катализаторы легко

отравляются. Практически наиболее важными соединениями являются четырехокись осмия и осмилтетрааминхлорид, или соль Фреми [OsO<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub>. Четырехокись осмия — твердое, легкоплавкое (*t*<sub>пл</sub> 39,5° С), летучее вещество бледно-желтого цвета с характерным едким запахом, растворимое в воде. Ядовита, раздражает кожу и слизистую оболочку (особенно глаз). Отличается каталитической активностью. Соль Фреми трудно растворима в воде и в растворах хлористого аммония. Оба соединения являются промежуточными продуктами в произ-ве осмия. О. добывают совместно с платиной из концентратов платиновых металлов, получаемых непосредственно из руд и после переработки анодных шламов электролиза никеля и меди. Его получают отгонкой четырехокиси осмия (образующейся в результате спекания нерастворимых в «царской водке» остатков концентратов с перекисью бария), улавливаемой щелочным раствором, из к-рого осаждают металл в виде [OsO<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub>. Осадок прокалывают и восстанавливают в токе водорода с получением осмиевого порошка чистотой 99,8—99,9%. Поставляют О. в виде порошков, к-рые прессуют в прутки. Выплавляют О. и его сплавы в высокочастотных индукционных или дуговых печах в среде инертного газа или в вакууме. В чистом виде металл практически не используется. Его вводят в состав сверхтвердых сплавов, обладающих высокой износостойкостью (сплавов с иридием и др. платиновыми металлами, кобальтом и вольфрамом) и применяемых для изготовления опор игл компасов, осей и др. вращающихся частей измерительных и регулирующих приборов особой точности, кончиков золотых перьев, прецизионных малых контактов, заменяя очень редкий природный осмистый иридий. Четырехокись осмия используют в металлографии, для получения яркой черной краски, в качестве катализатора в органическом синтезе и др.

Лит.: Головин В. А., Ульянова Э. Х. Свойства благородных металлов и сплавов (Справочник). М., 1964;

Масленицкий И. Н., Чугаев Л. В. *Металлургия благородных металлов*. М., 1972; *Металловедение платиновых металлов*. М., 1975; Джаффи Р., Мейкат Д. Дж., Дуглас Р. У. Рений и тугоплавкие металлы платиновой группы. Пер. с англ. М., 1963; Справочник по редким металлам. Пер. с англ. М., 1965; Tugwell G. L. *Uses for noble metals in industry*. «Metal progress», 1965, v. 87, № 6; Реми Г. *Курс неорганической химии*, т. 2. Пер. с нем. М., 1974. Т. Д. Шмена.

### ОСТАТОЧНОЕ НАПРЯЖЕНИЕ —

напряжение, уравнивающееся в материале без приложения к нему внешней нагрузки. Обусловлено неодинаковыми линейными или объемными упруго-пластическими деформациями соседних объемов материала при мех. или термическом воздействии, а также неоднородными по объему структурными превращениями. Различие между О. н., возникающими при разных видах технологической обработки материала, проявляется в характере их распределения по объему. Различают О. н. первого рода (макронапряжения), уравнивающиеся в объеме, соизмеримом с размером изделия, О. н. второго рода (микронапряжения), уравни-

вающиеся в объеме, соизмеримом с объемом одного или нескольких зерен материала, и О. н. третьего рода (элементарные), уравнивающиеся в пределах нескольких кристаллографических плоскостей, т. е. определяющиеся различными искажениями кристаллической решетки. О. н. первого рода определяют экспериментально, используя преим. методы, основанные на измерении деформаций, наблюдающихся после нарушения целостности изделия, и пересчете этих деформаций на основе закона Гука в напряжения, существовавшие в целом изделии. Эти методы разработаны достаточно полно для определения О. н. в стержнях, пластинах, брусках, цилиндрах и др. изделиях несложной формы. В связи со специфическими особенностями распределения О. н. в изделиях, изготовляемых по различной технологии, разработаны спец. методы определения напряжений в литье, прокате, сварных соединениях, в покрытиях и биметаллических материалах после мех. и термической обработки. О. н. второго и третьего рода определяют рентгенографически — по размытию линий на рентгенограмме. О. н. не влияют на прочность при статическом нагружении

Таблица 1. Химический состав и свойства отбеленных чугунов

Содержание элементов, %								
C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Прочие
				не более				
3,1—3,3	0,65—0,75	0,6—0,8	0,10	0,10	1,5—1,6	4,2—4,5	0,3—0,5	—
3,2—3,4	0,7—1,0	0,5—0,8	0,10	0,12	0,4—0,8	1,8—2,5	0,1—0,25	—
3,4—3,8	0,4—0,8	2,5—3,5	0,30	0,12	0,2—0,6	2,5—3,5	—	—
3,6—3,8	0,3—0,5	0,5—0,7	0,20	0,12	0,8—1,1	1,8—2,5	0,3—0,5	До 0,30 Nb
2,7—2,9	0,30—0,50	0,6—0,8	0,5	0,10	0,6—0,85	2,8—4,1	0,0—0,5	—
3,0—3,4	0,5—1,0	0,6—0,9	0,4	0,12	0,3—0,5	0,9—2,5	0,0—0,2	—
2,9—3,9	0,2—0,7	0,2—0,5	0,6	0,12	До 0,3	До 1,0	До 0,4	—
2,7—3,0	2,7—3,0	0,4—1,0	0,10	0,10	4,5—6,5	—	—	0,8—1,2 Al
2,7—3,1	0,3—0,6	0,2—0,5	0,50	0,12	До 0,15	0,8—1,6	—	—
3,0—3,3	1,2—1,6	0,5—0,8	0,20	0,015	—	1,2—2,5	0,0—0,4	0,04—0,05 Mg
3,6—3,8	0,20—0,50	0,4—0,6	0,60	0,12	0,2—0,4	1,50—2,50	0,3—0,5	—
3,3—3,6	0,30—0,60	0,4—0,6	0,60	0,12	0,20—0,50	2,80—3,50	0,30—0,50	—
3,2—3,8	0,70—1,30	0,4—0,7	0,80	0,015	0,10—0,50	3,50—4,50	0,30—0,80	0,04—0,05 Mg
2,9—3,2	0,5—0,8 2,0—2,3	0,5—0,8	0,30	0,015	До 0,3	До 0,5	До 0,4	0,03—0,05 Mg

Примечание: В числителе — содержание хим. элемента в рабочем (отбеленном)

зделений из пластичных материалов. Для хрупких материалов, а также материалов пластичных, но находящихся в хрупком состоянии, это влияние может быть значительным. Большое влияние (как положительное, так и отрицательное) оказывают О. н. на прочность при циклических нагрузках. Влияние это растет с увеличением хрупкости материала и зависит от характера действующих перем. напряжений. Наибольшее увеличение сопротивления *усталости материалов* достигается, если знак напряжений остаточных противоположен знаку напряжений действующих. Неблагоприятное влияние О. н. на эксплуатационные характеристики (когда знак действующих напряжений совпадает со знаком О. н.) уменьшают снятием или перераспределением напряжений. С этой целью прикладывают нагрузки того же знака, что и О. н., используют поверхностный *наклеп*, термообработку, местный нагрев и др.

Лит.: Абрамов В. В. Остаточные напряжения и деформации в металлах. М., 1963; Виргер И. А. Остаточные напряжения. М., 1963; Винокуров В. А. Сварочные деформации и напряжения. М., 1968; Дехтярь Л. И. Определение остаточных напряжений в покрытиях и биметаллах. Кишинев, 1968; Остаточные напряжения в заготовках и

деталях крупных машин. Свердловск, 1971; Головин Г. Ф. Остаточные напряжения, прочность и деформации при поверхностной закалке токами высокой частоты. Л., 1973. П. И. Кудрявцев.

**ОТБЕЛЕННЫЙ ЧУГУН** — чугун, поверхностный слой к-рого до определенной глубины представляет собой *белый чугун*. Используется с 16 в. Эксплуатационные св-ва О. ч. существенно зависят от хим. состава и чистоты расплава, скорости затвердевания и последующего охлаждения в металлической форме. Для О. ч. характерно образование различных по св-вам структурных зон: износостойкой отбеленной (перлитоцементитной) в поверхностном рабочем слое; переходной (половинчатой) с плавным уменьшающимся количеством *цементита* и увеличивающимся количеством *графита*; прочностной (перлитографитной) в остальных слоях отливки. Различают О. ч. (табл. 1) нелегированные и низко-, средне- и высоколегированные. В зависимости от степени легирования структура продуктов превращения *аустенита* может быть перлитной (см. *Перлит* в металловедении) с различной степенью дисперсности, бейнитной (см. *Бейнит*), мартенситной (см. *Мартенсит*) и аустенитной. Особенностью О. ч. является сочетание высокой *твердости* п *износостойкости* отбеленного (рабочего) слоя с общей и усталостной прочностью внутренней части. Твердость рабочего слоя в зависимости от содержания углерода, характера и степени легирования 42—65 HRC, предел прочности на изгиб 35—80 кгс/мм<sup>2</sup> (рис. с. 128). Увеличение содержания отбеленного слоя от 2,7 до 3,9% способствует повышению твердости от 42—44 до 48—55 HRC; при этом предел прочности на изгиб уменьшается от 40—45 до 30—35 кгс/мм<sup>2</sup>, стрела прогиба — от 0,3—0,4 до 0,15—0,25 мм, ударная вязкость — от 0,16—0,24 до 0,10—0,14 кгс·м/см<sup>2</sup>. Легирование никелем, марганцем и, если необходимо, хромом, молибденом, медью, иногда ванадием, ниобием, вольфрамом, бором и титаном способствует улучшению св-в отбеленного слоя. Особенно значительное влияние оказывает ни-

HRC		σ <sub>и</sub> , кгс/мм <sup>2</sup>	
Рабочий слой	Сердцевина и шейка	Рабочий слой	Сердцевина и шейка
56—64,5	19—25	60—75	48—62
58—67	24—27	—	—
51—59	29—39	36—42	43—45
45—59	13—23	44—55	32—55
41—53	20—25	26—32	40—43
40—52	30—40	40—53	39—50
42—47	13—25	28—35	46—48
35—43	24—27	45—58	55—72
47—53	14—23	28—35	46—48
50—55	23—30	30—40	50—65
54—61	25—35	40—60	55—85
42—51	35—43	29—35	80—100

слой, в знаменателе — в сердцевине и шейке.

кель. Пропорционально увеличению его содержания структура матричного металла становится сорбитной (см. *Сорбит*), трооститной (см. *Троостит*), бейнитной и мартенситной. Никель (1,0%—4,9%) при содержании 2,8—3,1% С и хром (0,7—0,9%) повышают твердость отбеленного слоя от 43—44 до 54—60 HRC, предел прочности на изгиб — от 38—46 до 48—54 кгс/мм<sup>2</sup>. Хром (0,6—0,9%) с кремнием (0,3—0,5%) компенсируют графитизирующее влияние никеля, предупреждают выделение литейного графита в отбеленном слое. Чтобы уменьшить вероятность образования волосовидных трещин, в таком слое с мартенситокарбидной структурой должно содержаться 3,0—3,4% С; 0,65—0,85% Si; 0,6—0,8% Mn; до 0,1% P; до 0,1% S; 1,5—1,7% Cr; 4,2—4,8% Ni; 0,35—0,55% Mo. Твердость при этом повышается до 61—65 HRC, предел прочности — до 64—78 кгс/мм<sup>2</sup>. Изделия с твердостью отбеленного слоя 61,5—67 HRC изготавливают из никельмарганцовистого чугуна (3,4—3,9% С; 0,4—0,8% Si; 2,5—3,5% Mn; до 0,3% P; до 0,1% S; до 0,5% Cr; 2,5—2,0% Ni). Микролегирование ванадием, вольфрамом, титаном и ниобием (0,1—0,5% каждого) способствует образованию в О. ч. спец. карбидов, нитридов и карбонитридов. Медь (0,3—1,2%) вводят для повышения термомех. и коррозионной стойкости. В качестве О. ч. используют также чугуны, легированные хромом (10—12%) и марганцем (4—5%) или хромом (4,5—6,5%), кремнием (2,7—3,0%) и алюминием (0,8—1,2%). О. ч. вышлавляют в мартеновских и электр. печах (дуговых и индукционных). Если есть особо

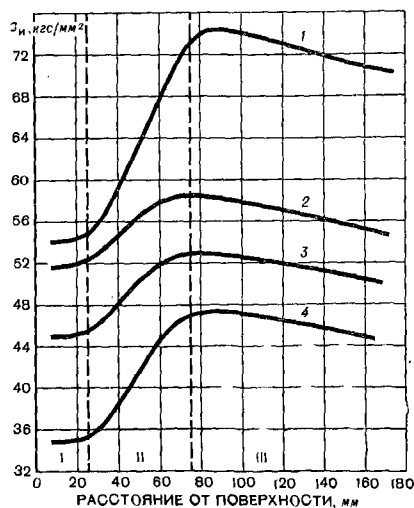
Изменение прочности на изгиб в белой (I), половинчатой (II) и прочностной (III) зонах отбеленного чугуна: 1 — модифицированный чугун (2,9—3,2% С; 0,6—1,2% Si; 0,4—0,6% Mn; 0,01—0,05% Mg; до 0,12% редкоземельных металлов); 2 — легированный чугун (3,0—3,3% С; 0,6—0,9% Si; 0,6—0,9% Mn; 4,3—4,8% Ni; 1,4—1,6% Cr; 0,3—0,6% Mo); 3 — легированный чугун (2,7—2,9% С; 0,3—0,5% Si; 0,4—0,7% Mn; 2,8—4,2% Ni; 0,7—0,9% Cr; до 0,6% Mo); 4 — нелегированный чугун (2,8—3,0% С; 0,4—0,6% Si; 0,3—0,5% Mn).

чистые шихтовые материалы, плавку ведут и в вагранках. Чтобы обеспечить высокую отбеливаемость чугунов, исключают возможность увеличения содержания окиси железа в шлаке более 10% или (если необходимо) раскисляют его (во избежание проникновения кислорода в жидкий металл при образовании в нем новых частиц окислов). Модифицированные магнием и редкоземельными металлами и легированные хромом и никелем

Таблица 2. Скорости снижения температуры при затвердевании и продвижения фронта затвердевания отбеленных чугунов

Зона отливки	Скорость снижения температуры при затвердевании, °С/мин	Скорость продвижения фронта затвердевания, мм/мин
Рабочий (отбеленный) слой на расстоянии от поверхности отливки:		
6—15 мм	25)—40	16—13
16—30 мм	38—10	12—10
Переходная зона	6—3	8—4
Серая зона	2—0,5	3—0,5

О. ч. мало чувствительны к снижению скорости затвердевания в кокильных формах и поэтому склонны к образо-



важную половинчатой структуры, повышению ее *хрупкости*. Чтобы избежать этого, усиливают *графитизацию* чугуна в сердцевине добавлением кремния и разбавлением состава по-ступившей и промывкой (доливкой через литник нескольких порций нелегированного чугуна), получая короткую переходную зону. Разливка О. ч. в кокильные формы обеспечивает высокую скорость остывания и затвердевания металла в отбеленном слое и быстрое ее уменьшение от поверхности отливки к оси (табл. 2). В чугуне должно быть строго сбалансированное содержание графитизирующих и карбидизирующих элементов. О. ч. используют в металлургии, машиностроении, бумажной, резиновой, хим., текстильной, мукомольной и др. отраслях промышленности. Из О. ч. изготовляют барабаны для лебедок, облицовочные плиты шаровых мельниц, бабы для копров и забивки свай, валы, валки и др. Марки и хим. состав О. ч. приведены в ГОСТе 6284—52, ТУ 14—12—103—73 и 14—2—159—74.

Лит.: Довгопол В. И., Лузин П. Г. Отливка колес из отбеленного чугуна. М.—Свердловск, 1953; Кривошеев А. Е. Литые валки. М., 1957; Карский В. Е. [и др.]. Валы для каландров бумагоделательных машин. «Бумажная промышленность», 1967, № 1.

А. Е. Кривошеев.

**ОТДЫХ КРИСТАЛЛОВ** — частичное восстановление физ. и хим. свойств упрочненных кристаллов без изменения размера и кристаллографической ориентации зерен и субзерен. Явление О. к. известно с 20-х гг. 20 в. О. к. соответствует начальной стадии *возврата кристаллов* и является следствием перемещения и аннигиляции точечных дефектов и дислокаций противоположных знаков. В кристаллах, облученных электронами и нейтронами при низких т-рах, осн. механизм отдыха является аннигиляция пар Френкеля (см. *Дефекты в кристаллах*). У тонких пленок, полученных конденсацией из газовой фазы, отдых связан преим. с аннигиляцией вакансий. В *монокристаллах*, деформированных в условиях легкого скольжения (см. *Пластичность*), когда действует только одна система скольжения и исключен изгиб, полный отдых происходит практически в результате аннигиляции дислокационных дипо-

лей. Наиболее сложен механизм отдыха в сильно упрочненных пластическим деформированием *поликристаллах*, где наряду с частичной аннигиляцией дислокаций противоположных знаков происходит и миграция точечных дефектов к стокам (*границам зерен* и субзерен, дислокациям и др.). В кристаллах с высокой концентрацией точечных дефектов при малой плотности стоков во время отдыха возникают, вследствие *коагуляции* вакансий, призматические петли дислокаций (вычитания) или *субмикропоры*, а иногда и тетраэдрические микрополости. Конденсация междоузельных атомов приводит к возникновению призматических петель дислокаций (внедрения). Скорость отдыха максимальна в начальный момент, а затем непрерывно уменьшается. Повышение т-ры после деформирования приводит к увеличению скорости при сохранении затухающего характера кинетики. Если кристалл деформировать при повышенной т-ре, отдых происходит уже в ходе самого деформирования, т. е. наблюдается явление динамического О. к. При определенных скоростях деформирования удлинение металлического монокристалла при динамическом отдыхе может достигать нескольких сотен процентов (см. *Сверхпластичность*). Во время отдыха деформированных металлов при т-ре ниже т-ры *рекристаллизации* происходит частичное восстановление физических (электросопротивление, термоэдр, изменение удельного объема и теплосодержания) и химических (скорость растворения в к-тах) св-в без заметных изменений структуры. О. к. изучают с помощью автопной микроскопии (см. *Электронномикроскопический анализ*, *калориметрического анализа*, *волюмометрического анализа*, а также по изменению остаточного сопротивления (при низких температурах). О. к. используют для снижения степени неравновесности без существенного изменения субструктуры деформированного материала.

Лит.: Лариков Л. Н. Отдых, полигонизация, рекристаллизация и рост зерен. В кн.: Герцриген С. Д. [и др.]. Физические основы прочности и пластичности металлов. М., 1963;

Beck P. A. Annealing in cold worked metals. «Advances in physics», 1954, v. 3; Recrystallization, grain growth and textures. Ohio, 1966; Дамаск А., Динс Дж. Точечные дефекты в металлах. Пер. с англ. М., 1966. Л. Н. Лариков.

**ОТЖИГ** — термическая обработка материала, заключающаяся в его нагреве до определенной температуры, выдержке при этой температуре и медленном (непрерывном или ступенчатом) охлаждении. Впервые применен в конце 5-го тысячелетия до н. э. О. металлов (чаще всего *железо-углеродистых сплавов*) осуществляют для получения равновесных (устойчивых) структур, О. неметаллических материалов (чаще всего стекла) — для устранения *остаточных напряжений*, возникающих при охлаждении. Т-ру и продолжительность выдержки устанавливают в зависимости от цели термообработки. У металлов (сплавов) различают О. первого рода, при к-ром не происходит фазовые изменения, и О. второго рода, в процессе к-рого такие изменения происходят. К осн. видам относятся О. гомогенизирующий (диффузионный), рекристаллизационный и релаксационный (отжики первого рода), перекристаллизационный, сфероидизирующий и графитизирующий (отжики второго рода). Гомогенизирующий О. заключается в *нагреве металла* до высокой т-ры и его длительной выдержке при этой т-ре, в результате чего происходит диффузионное выравнивание состава кристаллов *твердых растворов* и промежуточных фаз. Такая термообработка дает возможность устранить или ослабить *внутрикристаллическую ликвацию* (см. также *Гомогенизация*). В процессе *рекристаллизации* О. холоднодеформированный *наклепанный* металл нагревают до т-ры, составляющей примерно половину его т-ры плавления. При такой т-ре *сверхравновесные* точечные дефекты и часть линейных дефектов исчезают, происходят *полигонизация* и *рекристаллизация*. В результате восстанавливается *равноосность* и устраняются дефекты зерен, внесенные холодным деформированием, металл разупрочняется, его *пластичность* возвращается к

исходной. Такая термообработка является промежуточной для восстановления пластичности между процессами холодного деформирования и окончательной для изделий, *наклеп* к-рых нежелателен (см. также *Восстановление свойств материалов, Рекристаллизационный отжиг*). Релаксационный О. заключается в нагреве и длительной выдержке при повышенной т-ре. Чугунные и стальные изделия отжигают, напр., при т-ре 450—550° С. В результате такого О. значительно уменьшается предел *текучести*, а внутреннее *напряжения* разряжаются под влиянием местных актов пластического деформирования. Заметных изменений *микроструктуры* при этом не наблюдается (см. также *Релаксация*). Перекристаллизационный О. ведут при т-ре, превышающей т-ру фазового перехода металла, напр. т-ру полиморфного превращения (см. *Полиморфизм*). В процессе такой термообработки, вызывая нагревом и последующим охлаждением фазовые переходы, получают более мелкозернистую структуру, чем исходная, улучшая тем самым мех. свойства металла (см. также *Перекристаллизация*). При сфероидизирующем О. металл нагревают до т-ры, примерно равной его нижней *критической точке*, а затем охлаждают после превращения *неравноосных* (пластинчатых и игольчатых) кристаллов диспергированной в матрице фазы в *равноосные* (чаще всего сферической формы). Такой О. дает возможность уменьшать *твердость* и увеличивать *пластичность*. Применяют его чаще всего перед пластическим деформированием, обработкой резанием и *закалкой* металла (см. также *Сфероидизация*). Графитизирующий О. заключается в полном или частичном распаде *карбидов*, образующихся в *металлических сплавах* (напр., *сплавах никель — углерод*, *кобальт — углерод*), с выделением *графита*. Эти карбиды не стабильны при атмосферном давлении и при высокотемпературной выдержке распадаются с образованием *графита*, повышающего *износостойкость* при трении. Такой О. используют при изготовлении изделий из *ковкого чугуна*, а также *стальных штампов* и некоторых видов



подшипников (см. также *Графитизация*). Для О. металлов используют электр. печи сопротивления и печи, эксплуатируемые на газообразном или жидком топливе. О. стекла проводят в спец. муфельных печах, а также в туннельных печах, через зоны к-рых изделия перемещают на конвейере. См. также *Изотермический отжиг*, *Скоростной отжиг*. Лит.: Гуляев А. П. Термическая обработка стали. М., 1980; Блантер М. Е. Фазовые превращения при термической обработке стали. М., 1962; Новиков И. И. Теория термической обработки металлов. М., 1974.

К. П. Бунин, Ю. Н. Таран.

**ОТПУСК** в термообработке — обработка закаленных сплавов, заключающаяся в нагреве до температуры ниже *критической точки* (пшжней), выдержке при этой температуре и последующем охлаждении с заданной скоростью. Известен с древних времен. Первая физ. теория О. создана в СССР в конце 30-х — начале 40-х гг. Термин «отпуск» применяют преим. к сталям. О. цветных сплавов обычно наз. искусственным старением (см. *Старение металлов*). Прибегают к О. для достижения необходимого комплекса мех. свойств, гл. обр. наилучшего сочетания *прочности и пластичности*. Кроме того, О. полностью или частично устраняет внутренние напряжения, возникающие при *закалке*. Чаще всего О. — завершающая операция *термической обработки*, окончательно формирующая св-ва сплава. О. стали заключается в переходе системы «*мартенсит + остаточный аустенит*» в систему «*феррит + цементит*», происходящем в результате последовательного образования нек-рых фаз и промежуточных состояний. В связи с этим всю область т-р О. делят на участки — интервалы превращений, отражающие последовательность фазовых и структурных изменений при нагреве закаленной стали. Под первым превращением, происходящим у углеродистых сталей при т-рах 90 — 180° С, понимают первую стадию распада мартенсита — выделение значительного количества углерода из пересыщенного альфа-твердого раствора вследствие двухфазного распада с образованием дисперсных выделений карбидной фазы. Двухфазный характер распада определяется

одновременным существованием на этой стадии О. двух *твердых растворов* углерода в альфа-железе (см. *Железо*): твердого раствора (не испытывавшего распада) с исходной концентрацией углерода и твердого раствора, обедненного углеродом (в результате выделения частиц карбидной фазы). На этой стадии практически нет объемов с промежуточными значениями концентрации углерода. Обедненный углеродом твердый раствор находится в «коллоидном равновесии» с дисперсными частицами *карбидов*. В интервале первого превращения увеличивается количество обедненного углеродом альфа-твердого раствора — отпущенного мартенсита, однако концентрация в нем углерода не изменяется во всей рассматриваемой области т-р. Еще до развития первого превращения в сталях наблюдаются *сегрегация* атомов углерода на структурных несовершенствах и образование по нек-рым кристаллографическим плоскостям зон, обогащенных углеродом. Таким образом, в результате первого превращения мартенсит закалки превращается в мартенсит отпуска, содержание углерода в к-ром значительно меньше, чем в исходной мартенситной фазе, образовавшейся при бездиффузионном превращении переохлажденного аустенита, но значительно больше равновесного содержания углерода в альфа-железе. Выделившийся из мартенсита углерод образует дисперсные метастабильные карбидные фазы — эпислон-карбид железа и дефектный цементит. Дальнейшее постепенное выделение углерода пересыщенного альфа-твердого раствора — вторая стадия распада мартенсита — связано с *коагуляцией* карбидных частиц, обусловленной «коллоидным равновесием». Процесс этот протекает сравнительно медленно и в углеродистых сталях заканчивается в основном при т-ре выше 300° С. Вторая стадия распада мартенсита носит однофазный характер — распад происходит вследствие постепенного уменьшения концентрации углерода в твердом растворе. Скорость распада на этой стадии обуславливается скоростью *диффузии* углерода в

силе и скоростью роста кристалликов карбидов. Второе превращение — распад остаточного аустенита, происходящий в углеродистых сталях при  $t$ -ре  $180—260^{\circ}\text{C}$  в условиях непрерывного нагрева со скоростью несколько градусов в минуту. В интервале второго превращения остаточный аустенит переходит в гетерогенную смесь, состоящую из альфа-раствора и карбидной фазы. Под третьим превращением, происходящим при  $t$ -ре  $300—400^{\circ}\text{C}$ , понимают образование наиболее стабильного карбида железа — цементита, происходящее как в результате превращения метастабильных карбидных фаз низкотемпературного отпуска, так и вследствие взаимодействия с железом атомов углерода, к-рые на ранних стадиях отпуска были связаны с дефектами кристаллического строения. Параллельно с образованием цементита, при  $t$ -ре выше  $300^{\circ}\text{C}$  окончательно выделяется из альфа-твердого раствора избыточный углерод, разрываясь когерентная связь между кристаллами карбидов и матрицей, изменяются плотность и характер распределения структурных несовершенств в стали. Сильно развиваются также рекристаллизационные процессы в альфа-фазе. Дальнейшая *рекристаллизация* матрицы и интенсивная коагуляция карбидной фазы происходят при  $t$ -ре  $500—700^{\circ}\text{C}$  (четвертое превращение). В *легированной стали* общая схема О. остается такой же, как и в углеродистой, однако интервалы фазовых превращений сдвинуты в область высоких  $t$ -р; существенным является перераспределение легирующих элементов между ферритом и карбидной фазой и образование спец. карбидов. В большинстве случаев легирующие элементы перераспределяются, начиная с  $t$ -ры  $350—400^{\circ}\text{C}$ , когда заметную скорость приобретает диффузия атомов в твердых растворах замещения. Карбидообразующие элементы (марганец, хром, молибден, вольфрам) диффундируют из феррита в карбидную фазу, насыщая цементит. При насыщении цементита легирующими элементами образуются спец. карбиды; если содержание нек-рых

легирующих элементов (в частности, молибдена и ванадия) высоко, спец. карбиды могут образоваться непосредственно из твердого раствора. Превращения при О. сопровождаются существенным изменением св-в сталей, напр. уменьшением прочности (особенно при  $t$ -ре выше  $300^{\circ}\text{C}$ ) и увеличением пластичности. Некоторые мех. св-ва высоколегированных сталей изменяются с возрастанием  $t$ -ры немонотонно. Так, в сталях, содержащих титан, вольфрам, ванадий и нек-рые др. элементы, возрастает твердость в результате О. при  $t$ -ре  $500—600^{\circ}\text{C}$ . Фосфор, марганец, кремний, хром, алюминий и ванадий способствуют развитию т. п. отпускной *хрупкости*. В зависимости от  $t$ -ры различают О. низкий ( $120—250^{\circ}\text{C}$ ), средний ( $250—450^{\circ}\text{C}$ ) и высокий ( $450—650^{\circ}\text{C}$ ). **Н и з к и й о т п у с к** применяют для снятия закалочных напряжений в изделиях, к-рые должны отличаться высокой поверхностью твердостию. Комбинация «закалка + низкий отпуск» — типичная термообработка инструментальных углеродистых и низколегированных сталей. Кроме того, низкий О. используют при обработке изделий, подвергнутых поверхностной закалке, а также закалке после *химико-термической обработки*. В нек-рых случаях после закалки применяют самоотпуск, используя для О. тепло разогретого изделия. **С р е д н и й о т п у с к** применяют гл. обр. для обработки пружинных и рессорных сталей (см. *Кремнистая сталь*), а также сталей, применяемых в деревообрабатывающих инструментах. После среднего О. сталь обладает высокой *упругостью*, достаточной прочностью и приемлемой вязкостью. **В ы с о к о м у о т п у с к у** («отпуску на *сорбит*») подвергают детали конструкций и машин, изготовленные из *конструкционных сталей*, добываясь высокой *ударной вязкости* в сочетании с достаточной прочностью и твердостью. Комбинацию «закалка + высокий отпуск» обычно наз. *улучшением*. Низколегированные стали подвергают О. в основном по тем же режимам, что и углеродистые стали. Для высоколегированных сталей используют спец. режимы, позволяющие получить наилучшее сочетание физико-мех. св-в. Так, для

быстрорежущей стали после закалки от т-ры 1270—1290° С в масле необходим двух-трехкратный О. при т-ре 560° С. Легирующие элементы смещают вторую стадию распада мартенсита в область высоких т-р, и до т-ры 550—600° С в мартенсите сохраняется около 0,2% С. При т-рах 350—600° С легирующие элементы перераспределяются между отпущенным мартенситом и образовавшимися карбидами. В интервале т-р 400—500° С из альфа-фазы выделяется хром, переходящий в карбидную фазу, и значительное количество цементита превращается в карбиды хрома. Если О. происходит в интервале т-р 500—600° С, из мартенсита выделяются вольфрам и ванадий и образуются высокодисперсные карбиды этих элементов. Процесс этот, наряду с выделением карбидов из остаточного аустенита, повышает твердость быстрорежущей стали с 59—60 до 63—65 HRC. Такую обработку наз. отпускком на вторичную твердость (иногда — упрочняющим отпуском). Многократный О. необходим, поскольку остаточный аустенит превращается в мартенсит отпуска при охлаждении, после того как *гамма-фаза* обедняется стабилизирующими ее легирующими элементами в результате выдержки в области высоких т-р. Для О. используют отпускные камерные либо конвейерные печи или отпускные печи-ванны. Разработаны поточные закаочно-отпускные агрегаты для обработки шариков, роликов, колец, подшипников и других мелких изделий. В состав этих агрегатов входят конвейерные отпускные электр. печи, в к-рых осуществляют высокий отпуск. В агрегатах для обработки инструмента из быстрорежущей стали есть несколько последовательно расположенных отпускных ванн, где О. проводят в смеси солей с рабочим интервалом т-р 400—700° С. Последовательный перенос инструмента из одной ванны в другую, осуществляемый в необходимом временном режиме, обеспечивает нужную кратность отпуска. Отпускные печи входят также в поточные агрегаты для химико-термической обработки. Широкое применение находят печи типа СШО, печи-ванны типа СВГ, толкательные печи для

низкого О. типа СТО и конвейерные электр. печи серии СКО с различными размерами рабочего пространства. Макс. рабочая т-ра отпускных печей 700° С. Наиболее равномерный прогрев достигается в соляных печах-ваннах. Изделия после О. охлаждаются, как правило, на воздухе. Помимо обычного О., получает распространение электроотпуск (см. *Скоростной отпуск* в термообработке). Особым является также О. после высокоили низкотемпературной *термомеханической обработки* (дефекты кристаллической решетки влияют на формирование структуры при фазовых превращениях), хотя его технология существенно не изменяется. О. после пластического деформирования сталей, закаленных на мартенсит, также улучшает комплекс прочностных и пластических свойств.

Лит.: Курдюмов Г. В. Явления закалки и отпуска стали. М., 1960; Металловедение и термическая обработка стали. Справочник, т. 1. М., 1961; Сатановский Л. Г., Мирский Ю. А. Нагревательные и термические печи в машиностроении. М., 1971; Новиков И. И. Теория термической обработки металлов. М., 1974. М. В. Беловс.

**ОХРА** (греч. *ὄхра*, от *ὄχρος* — бледно-желтый) — природная минеральная краска, представляющая собой гидрат окиси железа с примесью глины. О. подразделяют на обыкновенные, содержащие 12—20%  $Fe_2O_3$ , и железистые, в к-рых содержится 70—75%  $Fe_2O_3$ . Типичная железистая О. — т. н. болотная руда, встречающаяся в природе в порошкообразном состоянии. В зависимости от содержания глины различают О. жирные и тощие, содержащие в виде примесей углекислые кальций и магний (доломитовую муку). Цвет О. (от светло-желтого до золотисто- и темно-желтого) зависит от количества, структуры и дисперсности частиц гидрата окиси железа, наличия примесей. Есть также красные О. (желтовато-красного цвета), к-рые получают прокаливанием желтых красок. О. отличается светостойкостью, устойчивостью в щелочах и слабых к-тах, высокой дисперсностью. Плотность О. 2,7—3,4 г/см<sup>3</sup>, маслосмкость (количество масла, необходимое для получения

красочной пасты) — 25—32, укрывистость (кроющая способность) обыкновенных О. — 65—90 г/м<sup>2</sup>, железистых О. — 25—30 г/м<sup>2</sup>, насыщенная масса 800—1100 г/л. Термостойкость О. невелика: при т-ре 150° С начинает изменяться цвет, при т-ре 250° С краска почти полностью обезвоживается, превращаясь в красную, затем темнеет и при т-ре 1100° С становится черной — образуется магнитная окись железа. О., добытую в виде руды, размалывают, просеивают, отмучивают, фильтруют и сушат. Жирную О. используют в произ-ве известковых, клеевых и масляных

красок, шпаклевок, грунтовок и художественных красок, в качестве лессирующих (просвечивающих) пигментов, в порозаполнителях и про-травах для дерева. Толстую О. применяют в качестве клеевой краски, в обойном производстве, для внутренней окраски помещений. Красная О. служит пигментом для художественных красок. На О. действует ГОСТ 8019—74.

Лит.: Якубович С. В. Испытания лакокрасочных материалов и покрытий. М.—Л., 1952; Белецкий Е. Ф., Рискин И. В. Химия и технология пигментов. Л., 1974; Шампетье Г., Рабатэ Г. Химия лаков, красок и пигментов, т. 2. Пер. с франц. М., 1962; Пэйн Г. Ф. Технология органических покрытий, т. 2. Пер. с англ. Л., 1963.  
Е. П. Сидоров.

## П

**ПАЙКА** — соединение материалов расплавленным сплавом (*припоем*), образующим после кристаллизации паянное соединение. В процессе П., в отличие от сварки, кромки соединяемых деталей не оплавляются. В зависимости от т-ры плавления припоев (и их прочностных св-в) различают пайку мягкую ( $t_{пл} \leq 400^\circ \text{C}$ ) и твердую ( $t_{пл} \geq 500\text{—}1500^\circ \text{C}$ ). П. обычно используют для соединения металлов. Разрабатывается П. керамических материалов, стекол, углеродистых материалов, алмазов и др. неметаллических материалов. Осн. стадии П. — нагрев соединяемых материалов вместе с припоем, расплавление припоя, растекание припоя и заполнение им паянного зазора, формирование связей припоя с материалами, охлаждение и кристаллизация припойного сплава. Важнейшим процессом при П. является смачивание припоем поверхностей соединяемых материалов. Величина краевого угла смачивания припоя определяет, с одной стороны, возможность, степень и скорость заполнения припоем паянного зазора, а с другой, служит по-

казателем прочности адгезионной связи (см. Адгезия) припоя и паемых материалов. Если материал плохо смачивается припоем, капиллярные силы вытесняют припой из паянного зазора или припой заполняет его неравномерно (цепропай), при этом образуется прерывистый непрочный паяный шов. Смачиваемость твердого тела жидким металлом зависит от характера и интенсивности межатомного взаимодействия контактирующих фаз. Смачиваемость высока, если на границе раздела устанавливаются прочные хим. связи. Металлические материалы в целом хорошо смачиваются жидкими металлами, если контакт жидкой и твердой фаз совершенен. Это связано с тем, что при контакте двух металлов устанавливающиеся интерметаллические связи (обусловленные взаимодействием и перекрытием нелокализованного электронного газа поверхностных атомов) достаточно интенсивны и обеспечивают высокие адгезию и смачивание. Однако поверхности паемых деталей и припоя нередко покрыты различными (напр., окисными) пленками, препятствующими

хорошему контакту и ухудшающимся смачиванию и адгезию. Поэтому контактные поверхности тщательно очищают, что часто достигается с помощью различных *флюсов*. После первоначального контакта и установления в монослоях поверхностных атомов межфазных связей дальнейшее взаимодействие осуществляется растворением твердых металлов в жидком припое или *диффузией* компонентов припоя в твердые металлы (либо обоими процессами одновременно) с образованием в зоне контакта *твердых растворов* новых хим. соединений — интерметаллидов. В некоторых системах диффузионные процессы и образование новых фаз не происходят. Прочность соединения снижается, если в зоне контакта образовалась толстая прослойка хрупких интерметаллидов. Это учитывают при выборе припоев и режимов пайки. Так, рост интерметаллического слоя предотвращают уменьшением продолжительности выдержки изделий при пайке. В зависимости от типа применяемого припоя различают: пайку жидкими однофазными расплавленными припоями, твердеющими при охлаждении и кристаллизации; пайку пастообразными диффузионно-твердеющими припоями, кристаллизующимися при изотермической выдержке вследствие реакций между твердой и жидкой частями припоя, что приводит к образованию фаз с высокими т-рами плавления; пайку композиционными припоями, состоящими из расплавляемой фазы и твердого порошкообразного наполнителя, регулирующего мех. и термические (коэфф. *термического расширения*) св-ва припоя. Окислы, силикатные материалы, стекла, керамика, алмазы и др. неметаллические материалы на основе веществ и соединений с ковалентной или ионной межатомной связью не смачиваются большинством жидких металлов и обычными припойными сплавами, краевой угол смачивания к-рых обычно больше 90°. Для пайки этих материалов разработаны спец. приемы и составы припоев. Различают два типа процесса пайки неметаллических материалов: с предварительной *металлизацией* поверхности спец. составами и последующей пайкой обычными припоями по металлизированной по-

верхности (двухступенчатый процесс) и пайку адгезионно-активными, смачивающими припоями, содержащими титан, цирконий, хром, тантал и др. химически активные металлы (одноступенчатый процесс). Прочность паяных швов неметаллов с металлами в значительной степени определяется различием коэфф. термического расширения соединяемых материалов, к-рые у металлов обычно выше, чем у неметаллов. В сочетании с *хрупкостью* неметаллических материалов это приводит к тому, что при охлаждении после пайки или при изменении т-ры во время эксплуатации изделия в зоне шва возникают значительные напряжения, часто приводящие к разрушению соединения. Для получения высококачественного шва подбирают материалы с близкими коэфф. термического расширения, используют спец. конструкции (напр., охватывающий цилиндрический спай с центральной неметаллической деталью, охваченной металлическим ободом), в к-рых неметаллический материал работает на сжатие, применяют высокопластичные припой, релаксирующие (см. *Релаксация*) возникающие напряжения, используют компенсаторы (вспомогательные прокладки или детали из материала, коэфф. термического расширения к-рого близок к коэфф. термического расширения неметаллического материала), к-рые, воспринимая на себя нагрузки, разгружают паяный шов. В зависимости от источника нагрева различают П. паяльником, с применением газовых горелок, в жидких солевых средах, с *высокочастотным нагревом*, в печах (в т. ч. с контролируемой средой или высоким вакуумом). Используют также П. с применением ультразвука, способствующего очистке контактных поверхностей; с мех. зачисткой поверхностей под слоем припоя; с нагревом лучистыми направленными источниками тепла (инфракрасным нагревом, локальным нагревом, лазерным лучом, *электронолучевым нагревом* и др.). Наилучшие соединения изделий ответственного назначения, а также соединения неметаллических материалов получают в печах

с вакуумом  $10^{-5} - 10^{-6}$  мм рт. ст. при т-ре пайки. Осн. эксплуатационными показателями паянного соединения являются прочность, длительная прочность, интервал рабочих т-р, герметичность, а также термостойкость, особенно ценная для соединения неметаллических материалов и определяющаяся обычно количеством и режимом теплосмен, к-рые выдерживает паянный узел без разрушения или нарушения герметичности. Пайку алюминия, магния и их сплавов ведут после удаления с их поверхности химически стойкой окисной пленки (применяя абразивные материалы и шлифуя под слоем припоя; используя ультразвуковые паяльники, разрушающие окисную пленку; применяя высокореактивные флюсы). Часто процесс осуществляют после предварительного облуживания изделий, к-рое выполняют, применяя указанные способы. Для пайки алюминия, магния и цинка используют мягкие припои: олово и оловянносвинцовые припои, припой П250А (80% Sn, 20% Zn), припой П150А (38,5% Sn, 3,8% Zn, остальное — кадмий). Более высокотемпературные паяные швы в алюминиевых изделиях получают с помощью припоев на основе алюминия: эвтектических сплавов алюминий — кремний (4—12% Si, т-ра плавления  $577^{\circ}\text{C}$ ); припоя, содержащего 86% Al, 4% Cu и 10% Si; припоя, в к-ром содержится 65,5% Al, 27% Cu, 6% Si и 1,5% Mn. Магний соединяют припоем, содержащим 75% Mg, 2% Al и 23% Zn; т-ра процесса  $610^{\circ}\text{C}$ . Для низкотемпературной пайки алюминия и магния используют различные флюсы, напр. состава 90%  $\text{ZnCl}_2$ , 8%  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , 1,2% KF, 0,6% LiF и 0,2% NaF (в виде расплава с  $t_{\text{пл}} = 220^{\circ}\text{C}$ ). Высокотемпературную пайку алюминия выполняют с флюсом марки 34А, пайку магния и алюминия — с флюсом марки Ф134. Медь и ее сплавы (бронзы, латуни, медноникелевые сплавы) соединяют оловом и мягкими припоями типа ПОС, припоями на основе меди и серебра, используя флюсы на основе канифоли, хлорида цинка и соедине-

ний бора. Для пайки меди сплавов, содержащих алюминий, бериллий и кремний, применяют спец. флюсы, позволяющие удалять окисную пленку (флюс № 209 используют при пайке бериллиевых бронз и кремнистых бронз; для пайки алюминиевых бронз во флюсы на основе соединений бора вводят до 20% кремнефтористого натрия). Латуни и оловянистую бронзу паяют мягкими припоями с флюсами на основе канифоли. Низколегированные и углеродистые стали соединяют мягкими припоями, применяя флюсы, содержащие хлористый цинк, и твердыми припоями с борсодержащими флюсами. В качестве высокотемпературных припоев используют медь, латунь и припои на основе серебра (типа ПСр). Для неотчетственных изделий применяют меднофосфористые припои. Пайку закаленных сталей с сохранением мех. св-в осуществляют при т-ре, не превышающей технологическую т-ру отпуска. Иногда пайку совмещают с последующей закалкой. Пайка жаропрочных сталей и нержавеющей сталей и сплавов, а также нихромов на воздухе затруднена (из-за пачки на поверхности этих материалов трудно восстановить окисных пленок — окисей хрома, алюминия, титана и др.). При их пайке на воздухе припоями на медной или никелевой основе используют активные флюсы № 200 и 209. Паять такие материалы можно и без флюсов — в вакууме с использованием припоев на никелевой основе с добавлением (для снижения т-ры плавления) бора, марганца и кремния. Легирование припоев типа ПСр титаном (до 5%) позволяет вести бесфлюсовую вакуумную пайку жаропрочных сталей и нихрома. Затруднения в процессе пайки серых чугунов связаны с необходимостью удаления графита, препятствующего смачиванию припоем поверхности. Графит удаляют мех. обработкой, выжиганием в окислительной среде, нагревом в соляных ваннах при т-ре  $\sim 500^{\circ}\text{C}$ , а также используя активные флюсы. В качестве припоев используют медные сплавы, латуни и серебряные сплавы, легированные никелем. Молибден и вольфрам паяют обычно в защитной газовой среде или в высоком вакууме, используя высокотемпературные припои на никеле-

вой основе (никель, сплавы никеля с титаном, никеля с медью, никеля с кобальтом и марганцем), на медной основе и др. Поверхность металлов предварительно очищают, прибегая к травлению. Нагрев до высоких т-р вызывает рекристаллизацию и окрупчивание молибдена и вольфрама, вследствие чего иногда применяют диффузионно твердеющие припои (сплавы платины с бором). Пайку ведут при т-ре  $1100^{\circ}\text{C}$ , что ниже т-ры рекристаллизации вольфрама. В результате диффузии, происходящей в шве при этой т-ре, точка плавления материала шва повышается до  $1900\text{—}2000^{\circ}\text{C}$ . Флюсовую пайку молибдена и вольфрама мягкими припоями не ведут, поскольку смачиваемость в этих системах плохая. Олово смачивает молибден и вольфрам в высоком вакууме лишь при т-ре  $\sim 900^{\circ}\text{C}$ . Тантал и ниобий соединяют в высоком вакууме с использованием припоев на никелевой и медной основах, а также более тугоплавкими металлами и сплавами (сплавом 85% Ti и 15% Mo, чистыми ванадием и титаном). Хром паяют в высоком вакууме медными и никелевыми припоями, сплавами железа с хромом и титана с хромом. Керамические материалы на основе окиси алюминия, содержащие стеклофазу (керамика типа 22ХС), перед пайкой подвергают металлизации, используя чаще всего пасту из порошков молибдена (80%) и марганца (20%), разведенную на некоксуемом связующем. Процесс ведут в среде водорода с определенной влажностью. Если керамика не содержит стеклофазы (чистые спеченные окисные материалы), используют ту же пасту, но с добавлением смесей окислов, образующих при вжигании расплав стекла, связывающий покрытие с основой, или пасту состава молибден — никель — титан в высоком вакууме. Керамические материалы (различных классов) можно непосредственно соединять с металлами в высоком вакууме, используя припой, содержащие активные добавки (напр., припой 75—78% Ag и 15—18% Cu, содержащие 5—10% Ti; т-ра плавления  $800^{\circ}\text{C}$ ; т-ра пайки  $900\text{—}1000^{\circ}\text{C}$ ). Используют также сплавы серебра с титаном (10%), меди с титаном (10%) и золота с титаном (50%). Керамические материалы со-

единяют между собой и с благородными металлами или никелем в воздушной среде припоем, состоящим из серебра и меди (5—15%). В процессе такого соединения кислород воздуха, поступая в расплав, обуславливает высокую смачиваемость керамики припоем и формирование прочного шва. Процесс ведут в воздушных печах с нихромовыми нагревателями. Для соединения керамики с металлами иногда используют расплавы стекол, однако из-за большой хрупкости этих припоев получение прочных швов затруднено. Для пайки оптического кварцевого стекла применяют высокопластичные сплавы на основе олова, свинца и индия с добавками титана, улучшающего смачивание. Процесс осуществляют в высоком вакууме. Конструкция спая — охватывающий спай с кварцевой деталью внутри. В качестве металлической части спая чаще всего используют металлы и сплавы с низким коэфф. термического расширения (*инвар*, *суперинвар*, титан, молибден). Спаи стекол с металлами (с согласованными коэфф. термического расширения) получают также локальным расплавлением стекла, к-рое затем смачивает металл и схватывается с ним. Таким способом можно сварить кварцевое стекло с вольфрамом (впаи тонких проволок в кварцевую оболочку). Для пайки графита используют припой, содержащие хром, титан, цирконий и др. карбидообразующие металлы. С помощью сплавов меди с хромом (5%), меди с титаном (5—10%), меди с оловом (20%) и титаном (5—10%), серебра с медью (20%) и титаном (10%) графит соединяют с металлами. Пайку ведут в высоком вакууме при т-ре  $900\text{—}1000^{\circ}\text{C}$ . Коррозионностойкие в расплавленных солях соединения графита с металлами получают, используя припой, содержащий золото (35%), никель (30%) и молибден (30%). Алмазные резцы и фильеры соединяют с металлической основой инструмента пайкой адгезионно-активных припоев — сплавами меди, серебра и золота с активными карбидообразующими металлами. Припоем для соединения алмаза и кубического нитрида

бора чаще всего служит сплав меди, олова (20%) и титана (5—10%), обеспечивающий прочный спай при т-ре до 1000° С в высоком вакууме. Алмаз соединяют с металлами серебряно-медными расплавами (80% Ag, 20% Cu), добавляя в них титан (5—10%). Для пайки алмаза используют золототанталовый расплав (5—10% Ta). Процесс ведут в высоком вакууме. Перспективна П. в условиях невесомости.

Лит.: Лашко Н. Ф., Лашко С. В. Пайка металлов. М., 1967; Любимов М. Л. Спай металла со стеклом. М., 1968; Найдич Ю. В. Контактные явления в металлических расплавах. К., 1972; Петрунин И. Е., Лоцманов С. Н., Николаев Г. А. Пайка металлов. М., 1973; Батыгин В. Н., Метелкин И. И., Решетников А. М. Вакуумно-плотная керамика и ее спай с металлами. М., 1973; Найдич Ю. В., Журавлев В. С. Адгезия, смачиваемость и взаимодействие титансодержащих расплавов с тугоплавкими окислами. «Огнеупоры», 1974, № 1; Хряпин В. Е., Лакедемонский А. В. Справочник паяльщика. М., 1974; Справочник по пайке. М., 1973; Манко Г. Г. Пайка и припой. Пер. с англ. М., 1968. Ю. В. Найдич.

**ПАЛЛАДИЙ** (Palladium), Pd — хим. элемент VIII группы *периодической системы элементов*; ат. н. 46, ат. м. 106,4; относится к металлам группы платины. В соединениях проявляет степени окисления +2, +3 (редко) и +4, наиболее характерна +2. Серебристо-белый, мягкий металл, в порошке — серого цвета. Природный П. состоит из изотопов с массовыми числами 102 (0,96%), 104 (10,97%), 105 (22,23%), 106 (27,33%), 108 (26,71%) и 110 (11,81%). Получены радиоактивные изотопы с массовыми числами от 98 до 115, из них долгоживущий — изотоп  $^{107}\text{Pd}$  с периодом полураспада  $7 \cdot 10^6$  лет. Изотопы П. образуются при делении урана и плутония в ядерных реакторах. П. открыл в 1803 англ. химик У.-Х. Волластон при исследовании *платины самородной*. П. — редкий элемент, содержание его в земной коре  $1 \cdot 10^{-6}\%$ . Как и платина, встречается в самородном состоянии, но крайне редко. Известно около 30 минералов, в состав к-рых входит от 70 до 0,3% Pd: бреггит (Pt, Pd, Ni) S, палладистая платина (Pt, Pd), аллопалладий, пал-

ладит PdO, стибнопалладинит Pd<sub>3</sub>Sb и др. Кристаллическая решетка П. гранецентрированная кубическая типа меди, с периодом  $a = 3,8902 \text{ \AA}$  (т-ра 23° С). Плотность (т-ра 20° С)  $12,02 \text{ г/см}^3$ ;  $t_{\text{пл}} 1552^\circ \text{ С}$ ;  $t_{\text{кип}} 2937 \pm 30^\circ \text{ С}$ ; удельная *теплоемкость* (температура 25° С)  $0,0584 \text{ кал/г} \cdot \text{град}$ ; коэфф. *теплопроводности* (т-ра 20° С)  $0,170 \text{ кал/см} \cdot \text{сек} \cdot \text{град}$ ; температурный коэфф. линейного расширения (в интервале т-р 0—100° С)  $11,1 \times 10^{-6} \text{ град}^{-1}$ ; удельное *электрическое сопротивление* (т-ра 25° С)  $9,96 \text{ мком} \cdot \text{см}$ ; температурный коэфф. электр. сопротивления (в интервале т-р 0—100° С)  $0,00379 \text{ град}^{-1}$ . П. парамагнитен. Его удельная *магнитная восприимчивость* при комнатной т-ре  $5,231 \cdot 10^{-6}$ . Давление насыщенного пара П. при т-рах 1200 и 1500° С соответственно  $10^{-4}$  и  $10^{-2} \text{ ммрт. ст.}$  У отожженного П. модуль норм. упругости  $12\,360 \text{ кгс/мм}^2$ ; модуль сдвига  $5100 \text{ кгс/мм}^2$ ; предел прочности на растяжение  $18,5 - 20 \text{ кгс/мм}^2$ ; относительное удлинение 25—40%;  $HV = 37 - 50$  (различные величины объясняются чистотой и состоянием исследованного металла). П. легко поддается ковке, штампованию, прокатке в тончайшие листы, протяжке в тонкую проволоку, его можно отлично полировать и сваривать. Холодное деформирование заметно упрочняет его. Так, предел прочности на растяжение после холодной протяжки с обжатием до 50% увеличивается до  $33 \text{ кгс/мм}^2$ , твердость возрастает в 2—2,5 раза. При последующем *отжиге* металл опять становится более мягким. Легирующие элементы, особенно рутений и никель, также повышают твердость палладия. Из металлов группы платины П. — наиболее химически активный. При комнатной т-ре на воздухе не окисляется и не тускнеет, при нагревании до т-ры 600—700° С на его поверхности образуется плотная окисная пленка. В процессе нагревания порошкообразного П. в токе кислорода образуется окись PdO, к-рая при более высокой т-ре ( $> 870^\circ \text{ С}$ ) вновь разлагается на элементы. При нагревании взаимодействует с галогенами (влажный хлор и жидкий бром разъедают П. и при комнатной т-ре), серой, селеном, фосфо-



ром, мышьяком и кремнием. С боль-  
шинством металлов образует сплавы.  
Растворяется в азотной и горячей  
серной кислотах, «царской водке»,  
расплавленном бисульфате калия  
 $\text{KHSO}_4$ , может быть переведен в рас-  
твор анодным растворением в соляной  
к-те. Плавиковая и уксусная к-ты,  
растворы щелочей на него не дей-  
ствуют. При сплавлении с перекисью  
натрия  $\text{Na}_2\text{O}_2$  окисляется до  $\text{PdO}$ .  
Как и все металлы группы платины,  
образует многочисленные комплекс-  
ные соединения. Характерное св-во  
П. — способность поглощать водород  
(до 900 объемов на 1 объем металла),  
после чего он заметно увеличивается в  
объеме, становится хрупким. При  
умеренном нагревании в вакууме по-  
глощенный водород снова выделяет-  
ся. Водород и дейтерий способны  
легко диффундировать через нагретый  
листовой П. (при т-ре от 400 до  
600° С он проникает только для во-  
дорода). В мелкораздробленном со-  
стоянии П. обладает высокой каталитической активностью. Сырьем  
для получения П. служат концентраты  
платиновых металлов, получаемые  
непосредственно из руд и гл. обр.  
после переработки анодных шламов  
электролиза никеля. При обработке  
концентратов «царской водкой» П.  
переходит в раствор. После «доводки»  
раствора и осаждения из него пла-  
тины и иридия П. осаждают в виде  
комплексной соли  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ .  
Осадок очищают переосаждением из  
аммиачного раствора соляной к-той  
и прокалывают при температуре 800—  
900° С. Полученный губчатый П. вос-  
станавливают в среде водорода, полу-  
чая палладиевый порошок чистотой  
99,8—99,9%. Поставляют П. в виде  
порошка, прутков, жести, фольги и  
проволоки. Для приготовления спла-  
вов П. используют в основном индук-  
ционные или дуговые печи. Плавку  
и термическую обработку ведут в  
вакууме или в среде аргона либо ге-  
лия. Изделия из П. чаще всего выра-  
батывают штампованием и холодной  
прокаткой. Чистый П. применяют в  
произ-ве электр. контактов, в ка-  
честве фильтров при получении  
сверхчистого водорода, для нане-  
сения декоративных и защитных по-  
крытий (см. Палладирование) и др.  
В виде сплавов с платиной и др. пла-  
тиновыми металлами, медью, сереб-

ром, золотом и никелем П. приме-  
няют как *катализатор* (напр., при  
получении аммиака); в электро-  
и радиотехнической пром-сти, точ-  
ном приборостроении (различного ви-  
да резисторы, электр. контакты); в  
произ-ве жаропрочных твердых *при-*  
*по*ев; для изготовления трубок, стек-  
лоплавильных сосудов и фильтров в  
произ-ве искусственного волокна, ла-  
бораторных изделий, медицинских  
игл, шприцев и наконечников, в зубо-  
протезной технике и ювелирном деле.  
Вследствие относительно низкой сто-  
имости палладием все чаще заме-  
няют платину, родий и иридий.

Лит.: Савицкий Е. М., Поляков  
В. П., Тылькина М. А. Сплавы  
палладия. М., 1967; Маслени-  
цкий И. Н., Чугаев Л. В. Металлур-  
гия благородных металлов. М., 1972; Ме-  
талловедение платиновых металлов. М.,  
1975; Справочник по редким металлам.  
Пер. с англ. М., 1965; Ремн Г. Курс  
неорганической химии, т. 1—2. Пер. с нем.  
М., 1972—74.

Т. Д. Штепа.

**ПАЛЛАДИРОВАНИЕ** — нанесение  
на поверхность металлических изде-  
лий слоя *палладия*. Покрытия нано-  
сят электроосаждением палладия из  
фосфатных и аминнитритных кислых  
и щелочных электролитов. В кислых  
электролитах палладиевые аноды  
растворяются с выходом по току,  
близким к теоретическому, и выделе-  
ние металла на катоде протекает с  
высоким выходом при достаточно  
большой плотности тока. В щелочных  
электролитах покрытия сохраняют  
сцепление и пластичность при толщи-  
не до 25 мкм. На скорость процесса  
влияют т-ра и концентрация электро-  
лита. Однако при т-ре более 70° С  
и концентрации свыше 4,3 г/л в оса-  
док выпадает порошкообразный пал-  
ладий. П. часто используют вместо  
более дорогостоящего *родирования*  
для покрытия электр. контактов и  
печатных схем.

Лит.: Вячеславов И. М. [и др.].  
Гальванотехника благородных и редких  
металлов. М., 1970; Лайнер В. И. За-  
щитные покрытия металлов. М., 1974.

В. И. Лайнер.

**ПАЛЫГОРСКИЙ** (от назв. Палыгор-  
ского горного участка на Урале),  
 $\text{Mg}_{2,5}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})[\text{Si}_4\text{O}_{10}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  —  
минерал класса *силикатов*. Хими-  
ческий состав (%):  $\text{MgO}$  — 4,60 ÷  
16,86;  $\text{SiO}_2$  — 49,72 ÷ 56,52;  $\text{H}_2\text{O}$  —

19,42 ÷ 26,14. Примеси:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (до 18%),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (до 4%), незначительные количества  $\text{CaO}$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  и  $\text{K}_2\text{O}$ . Структура цепочечно-слоистая, сингония моноклиновая (?). П. образует спутанноволокнистые агрегаты, которые под электронным микроскопом выглядят, как иголки разной толщины и длины. Встречаются параллельно-слоистые агрегаты («горная бумага»), состоящие из параллельных волокон, на к-рые эти агрегаты расщепляются при измельчении. Минерал довольно легко расщепляется на мелкие волокна, поэтому спайность по двум направлениям весьма совершенная (см. *Спайность минералов*). Плотность 2,3 г/см<sup>3</sup>. Твердость 2,0—2,5. Цвет агрегатов белый, светло-серый, иногда с желтоватым или коричневым оттенком (см. *Цвет минералов*). Прозрачный, показатели преломления:  $n_g = 1,512 - 1,555$ ;  $n_p = 1,504 - 1,528$ ;  $n_g - n_p = 0,007 - 0,025$ . У скрытокристаллич. разности  $n = 1,520$ . Емкость обмена 20—30 мэкв/100 г породы. На кривых нагревания П. зафиксировано три эндотермических эффекта: при т-ре 120—180° С (удаление адсорбционно-связанной воды), 260—350° С (удаление связанной «цеолитной» воды из каналов кристаллической структуры) и 500—540° С (удаление гидроксидов). П. образуется при выветривании изверженных и метаморфических пород, экзогенным метасоматическим замещением на контакте силикатных и богатых магнием карбонатных пород, а также гидротермальным путем. Применяют его с *монтмориллонитом* для приготовления растворов, используемых при бурении скважин, как *теплоизоляционный материал*, *звукоизоляционный материал*, а также в качестве сорбента.

Лит.: Ферсман А. Е. Избранные труды, т. 1. М., 1952; Поваренных А. С. Кристаллохимическая классификация минеральных видов. К., 1966; Овчаренко Ф. Д. [и др.]. Пальгорскит в бурении. К., 1966; Лазаренко Е. К. Курс минералогии. М., 1971; Кайерс, Энен С. Пальгорскит — аттапулгит. В кн.: Рентгеновские методы определения и кристаллическое строение минералов глина. Пер. с англ. М., 1955. Ю. М. Мельник.

**ПАМЯТИ ФОРМЫ ЭФФЕКТ** — свойство металлов и сплавов, пласти-

чески деформированных в мартенситном состоянии или в интервале температур *мартенситного превращения*, восстанавливать исходную форму при нагреве. Внешние напряжения приводят либо к образованию преимущественно ориентированных кристаллов *мартенсита*, либо к переориентации мартенситной структуры. В процессе обратного мартенситного превращения при нагреве восстанавливаются исходные кристаллы высокотемпературной фазы, что приводит к устранению пластической деформации. В зависимости от степени восстановления исходной формы память бывает неполной (частичной) и полной. Неполное восстановление формы, наблюдаемое, напр., в сплавах на основе железа, связано с образованием необратимых дефектов структуры. Полное восстановление (при ограниченных деформациях) присуще сплавам с термоупругим мартенситом (напр., медь — алюминий — никель, титан — никель, золото — кадмий). Обратимая деформация может достигать 5—10%, при большей деформации происходит частичное восстановление формы. Сплавы с П. ф. э. в определенных температурных интервалах отличаются сверхупругими (псевдоупругими) свойствами. Их упругая деформация может превышать 15%, в то время как упругая деформация лучших пружинных материалов не превышает 1%. Из сплавов, обладающих памятью формы и сверхупругостью, изготавливают термочувствительные элементы, исполнительные приводы, безрезьбовые соединения, а также преобразователи тепловой энергии в механическую.

Лит.: Хандрос Л. Г., Арбузов А. А. Мартенситное превращение, эффект памяти и сверхупругость. В кн.: Металлы, электроны, решетка. К., 1975. Н. С. Косенко.

**ПАРАГОНИТ** (от греч. *παράγω* — искушаю, ввожу в заблуждение),  $\text{NaAl}_2(\text{OH})_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}]$  — минерал класса *силикатов*. В хим. отношении представляет собой *мусковит*, в к-ром калий замещен натрием. Содержит до 4%  $\text{K}_2\text{O}$ . Структура слоистая, сингония моноклиновая, вид симметрии призматический. Преобладает полиморфная модификация  $2M_1$ . Образует тонкозернистые массивные агрегаты; листоватый, чешуйчатый.

спайность по (001) совершенная (см. *Спайность минералов*). Плотность 2,89 г/см<sup>3</sup>. Эластичный. Твердость 2,5. Бесцветный, прозрачный. Двухосный, положительный;  $2V = 40-50^\circ$ . Показатели преломления:  $n_g = 1,605-1,607$ ;  $n_m = 1,594-1,599$ ;  $n_p = 1,564-1,577$ ;  $n_g - n_p = 0,028-0,036$ . Сравнительно редкий минерал, часто, по-видимому, принимаемый за мусковит. Встречается в *филлитах* и метаморфических *сланцах* со ставролитом, *кианитом* и *гранатом*. Получен гидротермальным синтезом. Благодаря неполной смесимости с мусковитом может применяться как геотермометр. При значительных скоплениях — перспективный изоляционный и строительный материал.

Лит.: Трегер В. Е. Таблицы для оптического определения породообразующих минералов. Пер. с нем. М., 1958; Дир У. А., Хаун Р. А., Зусман Дж. Пороодообразующие минералы, т. 3. Пер. с англ. М., 1966.

**ПАРАМАГНИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ** (от греч. *παρά* — (по направлению) к), **парамагнетики** — материалы, отличающиеся парамагнетизмом — св-вом слабо намагничиваться в направлении внешнего магн. поля. Если внешнее поле равно нулю, магнитное упорядочение элементарных магн. моментов в П. м. не наблюдается. *Магнитная восприимчивость* П. м. положительна и мала по абс.

Таблица 1. Магнитная восприимчивость металлических парамагнитных материалов (щелочных и щелочноземельных металлов)

Металл	$\chi_{\text{ат}} \cdot 10^6$ , ед. СГС · см <sup>3</sup> × × (г-ат) <sup>-1</sup>
Барий	20
Калий	24,5
Кальций	44
Литий	25,2
Магний	13
Натрий	15,6
Рубидий	19,2
Стронций	92
Цезий	29,9

Примечание. Данные получены при  $t = 20^\circ \text{C}$ .

величине ( $10^{-6}-10^{-3}$ ). Парамагнетизм П. м. обусловлен ориентацией во внешнем магн. поле магн. моментов свободных электронов или атомов (понов). Парамагнетизм электронов проводимости, обладающих спин-вым магн. моментом (парамагнетизмом Паули), характеризуется магн. восприимчивостью  $\chi_s = 2\mu_B^2 N (E_F)$ , где  $\mu_B$  — магнетон Бора;  $N(E_F)$  — плотность электронных состояний на уровне Ферми. Типичные П. м. с парамагнетизмом Паули — щелочные и щелочноземельные металлы (кроме бериллия) (табл. 1). Поскольку концентрация электронов проводимости в металлах не зависит от  $t$ -ры, магн. восприимчивость таких П. м. также практически не зависит от  $t$ -ры. Парамагнетизм, связанный с наличием в П. м. слабо взаимодействующих атомов (ионов), обладающих собственным магн. моментом, наблюдается как у неметаллических материалов — диэлектриков (большинства окислов, редкоземельных элементов, двуокиси титана, урана и др.), так и у металлических. Магн. восприимчивость П. м. во многих случаях зависит от  $t$ -ры по закону Кюри  $\chi = C/T$ , где  $C$  — константа материала, равная  $Nm^2/3k$  ( $N$  — концентрация атомов, обладающих магн. моментом  $m$ ;  $k$  — постоянная Больцмана). В парамагнитное состояние переходят все материалы, обладающие магн. упорядочением (*магнитные материалы*, *антиферромагнитные материалы*) при  $t$ -рах выше их критических  $t$ -р (Кюри точки, *Нееля точки*). В этой области  $t$ -р магн. восприимчивость подчиняется закону Кюри — Вейса  $\chi = C'/(T - \theta)$ , где  $C'$  и  $\theta$  — постоянные. Постоянная  $\theta$  может быть как положительной, так и отрицательной. Однако ко многим П. м. закон Кюри — Вейса неприменим. Металлические П. м. (переходные металлы) можно подразделить на «плюс-группу» (у них магн. восприимчивость увеличивается с ростом  $t$ -ры) и «минус-группу» (их магн. восприимчивость уменьшается при повышении  $t$ -ры) (табл. 2 с. 142). Их парамагнетизм определяется не только парамагнитными св-вами атомов, но и

парамагнетизмом Паули. Так, магнитная восприимчивость чистого ванадия и хромованадиевых сплавов связана с орбитальным парамагнетизмом (50%), электронами проводимости (2%) и со спиновым парамагнетизмом 3d-электронов (48%). Парамагнитные св-ва металлов и сплавов зависят от хим. состава и обработки (тепловой, механической), что объясняется влиянием дефектов кристаллического строения, их скоплением, распадом твердого раствора и т. п. Изучение парамагнитных св-в позволяет определять тонкие структурные изменения в материалах, недоступные другим методам исследования, получать информацию об электронном строении металлов, сплавов и хим. соединений. Наиболее важным практическим применением собственно парамагнетизма является получение сверхнизких темп-р адиабатич. размагничиванием П. м. (магн. охлаждение) с использованием в качестве рабочего вещества парамагнитных солей переходных металлов (солей типа квасцов элементов группы железа), тория сплавов и иттрийсодержащих сплавов с редкоземельными металлами и др. Действие квантовых усилителей и оптических квантовых генераторов также основано на св-вах парамагнитных ионов переходных металлов. П. м. применяют в устройствах

измерительной техники, где нежелательно наличие ферромагнетиков (из-за искажающего влияния их магн. полей).

Лит.: Дорфман Я. Г. Магнитные свойства и строение вещества. М., 1955; Вонсовский С. В. Магнетизм. М., 1971; Дехтяр И. Я., Немошкленко В. В. Электронная структура и электронные свойства переходных металлов и их сплавов. К., 1971.

И. Я. Дехтяр.

**ПАССИВИРОВАНИЕ** (от лат. passivus — недействительный) — переход поверхности металлических изделий в пассивное (с замедленным взаимодействием с коррозионной средой) состояние. Обуславливается поверхностным окислением металла, ведущим к скачкообразному повышению его *коррозионной стойкости*. Происходит при анодной поляризации изделия в электролите, если достигнута определенная (критическая) величина анодного потенциала. Величина критического потенциала П. зависит от чистоты, хим. состава и структуры металла (сплава), состояния его поверхности, от состава и т-ры электролита. Пассивное состояние может возникнуть и при введении в электролит окислителей (напр., азотной к-ты, хромпика). О склонности металла к П. судят по концентрации пассивирующей добавки или величине критической плотности тока. Пассивное состояние может сохраняться и после прекращения анодной поляризации или действия окислителя, на чем основано П. оксидированных

Таблица 2. Магнитная восприимчивость металлических парамагнитных материалов (переходных металлов) и ее температурный коэффициент

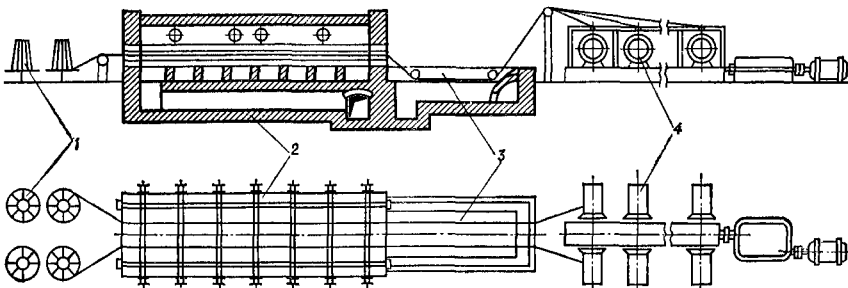
Металл, магнитная восприимчивость, температурный коэффициент магнитной восприимчивости	Группа периодической системы элементов							
	III	IV	V	VI	VII	VIII		
	Знак температурного коэффициента магнитной восприимчивости							
	—	+	—	+	—	+	—	
Металл	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
$\kappa_{\text{ат}} \cdot 10^6$	315	153	230	188	533	Ферро-магнетик	Ферро-магнетик	Ферро-магнетик
$(d\kappa/dT)_{300\text{K}} \cdot 10^6$	—24	+4	—1	+1	—14	—	—	—
Металл	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd
$\kappa_{\text{ат}} \cdot 10^6$	191	120	212	89	—	44	102	558
$(d\kappa/dT)_{300\text{K}} \cdot 10^6$	—7	+2,5	—2	+0,2	—	0	+3	—140
Металл	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt
$\kappa_{\text{ат}} \cdot 10^6$	122	81	154	58	69	10	26	190
$(d\kappa/dT)_{300\text{K}} \cdot 10^6$	—3	+1	—1	0	0	+1	+2	—12

апатированных изделий, повышающее их коррозионную стойкость. Резкое уменьшение скорости коррозии *металлов* при достижении пассивного состояния в процессе анодной поляризации используют при анодной защите изделий от коррозии. Лит.: Томашов Н. Д., Черно-ва Г. П. Пассивность и защита металлов от коррозии. М., 1965; Фрейман Л. И., Макаров В. А., Брыксин И. Е. Потенциостатические методы в коррозионных исследованиях и электрохимической защите. Л., 1972. Л. Н. Ягупольская.

**ПАТЕНТИРОВАНИЕ** (англ. patenting) — закалка, сопровождающаяся изотермическим распадом переохлажденного *аустенита* с образованием тонкопластинчатого *сорбита*. Впервые применена в Англии в 70-х гг. 19 в. Наличие тонкопластинчатого сорбита дает возможность деформировать сталь холодным волочением, добываясь высокими прочностными св-в. Вследствие этого П. применяют для получения высокопрочной проволоки из *углеродистых сталей* с 0,45—0,85% С. После *легирования* стали марганцем, никелем, хромом и другими элементами, увеличивающими стойкость аустенита, П. становится малопроизводительным, поскольку для полного распада аустенита сталь нужно долго выдерживать в ванне изотермического распада. В этом случае П. заменяют *закалкой с отпуск*ом. Нагрев при П. осуществляют до т-р 870—920° С, что дает возможность получать крупное зерно (2—3 балла) и облегчать тем самым холодное волочение. Ванна изотермического распада берется при т-ре 450—550° С с получением тонкопластинчатого сорбита. Для П. проволоки

используют установки (рис.), где она с моталок поступает в нагревательную протяжную печь для *аустенитизации*, проходит ванну изотермического распада и наматывается на приводные горизонтальные барабаны. Для повышения производительности проволоку протягивают через печь 18—24 параллельными рядами. Чтобы уменьшить *окисление* проволоки, в печи используют муфели в виде ряда уложенных труб. Нагрев проволоки для аустенитизации можно осуществлять, пропуская через нее электр. ток, подводимый через контактные ролики. Если диаметр проволоки большой (5—6 мм), применяяют ванны, т-ра в к-рых менее 450° С, поскольку тепло фазового превращения разогревает проволоку. Чтобы структура была более равномерной, проволоку перед ванной переохлаждают. *Прочность* проволоки определяется расстоянием между пластинками *цементита* в заготовке и тонкой структурой патентированной и холоднотянутой проволоки. Расстояние между пластинками цементита будет тем меньше, чем ниже т-ра ванны изотермического распада переохлажденного аустенита. После деформации в 50% и выше участки *феррита* разбиваются на блоки, приобретая ячеистое строение, уменьшаются межпластинчатые расстояния и *дислокации* скапливаются на межфазных границах. Образование при волочении текстуры деформации и наличие множества цементитных пластинок затрудняют движение дислокаций, обуславливая высокую прочность проволоки. На основе опытных данных прочность патентированной холоднотянутой проволоки

Установка для патентирования проволоки: 1 — моталка; 2 — нагревательная протяжная печь; 3 — ванна изотермического распада; 4 — приводной горизонтальный барабан.



определяют по формуле

$$\sigma_{\text{вп}} = \sigma_{\text{вз}} \sqrt{d_3/d_{\text{п}}},$$

где  $\sigma_{\text{вп}}$  — предел прочности протянутой проволоки;  $\sigma_{\text{вз}}$  — предел прочности заготовки;  $d_3$  — диаметр заготовки;  $d_{\text{п}}$  — диаметр протянутой проволоки. Величина суммарной деформации при волочении патентированной проволоки обычно составляет 75%, однако при малых частичных обжатиях ее можно довести до 98%, получив проволоку с пределом прочности 400 кгс/мм<sup>2</sup> и выше. Использование очень чистых материалов с применением вакуумно-дугового переплава позволило при суммарном обжатии 99% и частичных обжатиях 12—15% получить проволоку диаметром 0,10—0,12 мм, предел прочности к-рой достигает 500 кгс/мм<sup>2</sup>. Представляет интерес нагрев и охлаждение с помощью кипящего слоя. Регулируя т-ру ванны с кипящим слоем от 20 до 400° С (в зависимости от диаметра проволоки), можно проволоку переохладить так, чтобы получить структуру тонкопластинчатого сорбита.

Лит.: Зубов В. Я. Патентирование и волочение стальной проволоки. М., 1945; Гриднев В. Н., Мешков Ю. Я. О структурном критерии предельной прочности сталей. К., 1969. К. Н. Соколов.

**ПАТИНИРОВАНИЕ** — образование на поверхности изделий из меди, латуни или бронзы тончайшей пленки — патины. Пatina, отличающаяся различными цветами (от зеленого до коричневого), придает поверхности изделий декоративный (антикварный) вид, а в более толстых слоях защищает изделия от коррозии металлов. Различают патину естественную и искусственную. Естественная патина — осн. сульфат меди  $\text{CuSO}_4 \times 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ , образующийся под влиянием длительного воздействия кислорода воздуха и находящихся в атмосфере сернистых соединений. Для создания искусственной патины изделия обезжиривают, а затем подвергают воздействию окислителя. После многократного повторения таких операций высушенные изделия патинируют воском. Чаще всего используют окислитель, состоящий из

карбоната аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  и хлорида аммония  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (каждого — по 250 г/л). Если содержание хлорида аммония повышено, первоначальная сине-зеленая окраска переходит в желто-зеленую. Патину сине-зеленого цвета получают обработкой в растворе состава (в г/л):  $\text{NH}_4\text{Cl}$  — 40;  $\text{K}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$  — 120;  $\text{NaCl}$  — 160;  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  — 200. По внешнему виду искусственно полученная патина отличается от естественной. П. наз. также окраску «под бронзу» изделий не из медных сплавов (напр., гипсовой скульптуры).

В. Н. Лайнер.

**ПЕГМАТИТЫ** [от греч.  $\pi\acute{\epsilon}\gamma\mu\alpha$  ( $\pi\acute{\epsilon}\gamma\mu\alpha\tau\omicron\varsigma$ ) — скрепление, связь] — изверженные крупнозернистые жильные породы. По хим. и минер. составу близки к материнской породе (*граниту, сиениту, диориту* и др.), отличаясь от нее лейкократовым характером, повышенным содержанием летучих и подвижных компонентов, а также редких и рассеянных элементов. Осн. разновидности называют: по принадлежности П. к различным типам магм — щелочноземельные и щелочные, по составу материнских пород — гранитные, сиенитовые, диоритовые и т. д. Дальнейшее подразделение осуществляют по минер. составу — плагиоклазовые, микроклиновые, нефелиновые и т. д.; по специализации — обычные (без особой минерализации), редкометалловые, фторо-бериллиевые, натрово-литиевые, топазо-бериллиевые и др.; по технико-экономическим признакам — полевошпатовые (керамические), слюдяные (мусковитовые, флогопитовые), пьезокварцевые (камерные) и т. п. Хим. и минер. состав П. чрезвычайно разнообразен. Известно более 3000 минералов, многие из к-рых встречаются только в пегматитах. Набор и соотношение минералов определяются типом исходной магмы и условиями образования. Гл. минералы гранитных П. — микроклин, кислый плагиоклаз, кварц, слюды (биотит, мусковит, флогопит); второстепенные (в определенных типах П. приобретают значение главных) — турмалин, флюорит, сподумен, литиевые слюды, поллуцит, касситерит, ортит, топаз, берилл, колумбит, танталит, монацит, апатит, ксенотим, гранат, корунд,

флогопит, актинолит, тальк, тремолит, хлорит и др. В щелочных П. обычны нефелин, микроклин, содалит, натролит, щелочная роговая обманка, эгирин, биотит; второстепенные — эвдиалит, циркон, литиевые слюды, минералы редкоземельных элементов, бериллия, титана, ниобия, тантала и других. П. осн. пород обычно сложены плагиоклазом, пироксенами, роговой обманкой, магнетитом, ильменитом, сульфидами и апатитом. П. ультраосновных пород состоят гл. обр. из оливины, пироксенов, серпентина и магнетита. П. отличаются грубо- и гигантозернистыми структурами. Характерны закономерные прорастания двух и более минералов. Наиболее распространены графическая (письменная), алографическая, пегматоидная и блоковая структуры. Текстуры обычно массивные, зональные, участковые и участково-зональные. Физ. св-ва П. определяются минер. составом. Ср. плотность гранитных П. 2,56 — 2,65 г/см<sup>3</sup>. П. образуют жильные тела различных размеров, реже — штоки или шпиль. Совокупности тел П. — «свиты жил» — объединяются в пегматитовые поля, к-рые широко распространены в пределах древних кристаллических щитов и в более молодых складчатых областях всех возрастов. Обычно обнаруживается тесная пространственная и генетическая связь П. с определенными массивами изверженных пород, хотя пегматитовые тела могут залегать вне этих массивов во вмещающих породах. Формирование П. связывают с кристаллизацией остаточного магматического расплава-раствора или с процессами замещения и перекристаллизации жильных аплитовых и гранитных пород под воздействием газовой-жидких постмагматических растворов. П. — осн. источник многих полезных ископаемых, которые добывают обычно ручной разборкой жильной массы П. — керамического кварц-полевошпатного сырья, кварца для стекольной пром-сти, пьезокварца, мусковита, флогопита, драгоценных камней (изумруда, фенакита, берилла, хризоберилла, топаза, аметиста, турмалина и др.). Лит.: Ферсман А. Е. Пегматиты, т. 1. В кн.: Ферсман А. Е. Избранные труды, т. 6. М., 1960; Родионов В. Г. О типах пегматитов и неко-

торых особенностях пегматитообразования. В кн.: Минералогия и генезис пегматитов. М., 1965; Камерон Е. Н. [и др.]. Внутреннее строение гранитных пегматитов. Пер. с англ. М., 1951.

Н. К. Крамаренко.

**ПЕМЗА** (лат. *pumex*) — легкая, пористая, губчато-поздреватая вулканическая порода, представляющая собой вспенившееся стекло кислых и средних магм. Синоним: **пумиц** и **пумиц** (безводное П.: **обсидиан** (сваренное вулканическое стекло), **сваренная** (агрегат сваренных обломков П.) и **литопидная** (легкие разности вспученных перлитов, техническая). П. — порода с содержанием более 65% SiO<sub>2</sub>, до 2% микролитов *полевых шпатов* и *кварца* и с массой менее 1,4 г/см<sup>3</sup>. При более низкой *пористости* или высоком содержании микролитов порода наз. **пемзообразной**. П. встречается в районах развития кислого вулканизма совместно с различными вулканическими лавками и туфами. Образуется из сильно насыщенного газами силикатного расплава, к-рый взрывоподобно освобождает их в приповерхностных условиях. Высокая вязкость кислых магм препятствует полному выделению газов, что приводит к формированию бесчисленных округлых или удлиненных пузырьков, разделенных тонкими перегородками. Пористость П. достигает 80%. *Твердость* около 6, *теплопроводность* невелика. Цвет изменяется от светлых тонов серого, желтого, бурого до черного. П. применяют в качестве *абразивного материала*, как *наполнитель* легкого бетона (**пемзобетон**), для фильтров и сушильных аппаратов в хим. пром-сти. Искусственную П. (из *обсидианов*) используют для изготовления *легких бетонов*.

Лит.: Левинсон-Лессинг Ф. Ю., Струве Э. А. Петрографический словарь. М., 1963; Карапетян С. Г. Особенности строения и состава новейших липаритовых вулканов Армянской ССР. Ереван, 1972; Ритман А. Вулканы и их деятельность. Пер. с нем. М., 1964.

Л. Г. Заплович.

**ПЕМЗОБЕТОН** — бетон, заполнителем в котором служит природная **пемза**. По объемной массе в высушенном до пост. массы состоянии различают П. марок от 500 до 1800

с градацией через 100; по прочности на сжатие — П. марок 15, 25, 35, 50, 75, 100 и далее до 400 с градацией через 50; по морозостойкости — П. марок 10, 15, 25, 35, 50, 100 и 200. По назначению П. подразделяют на теплоизоляционный, применяемый гл. обр. в многослойных ограждающих конструкциях; конструктивно-теплоизоляционный, используемый преим. в однослойных стеновых панелях; конструктивный, предназначенный для несущих конструкций зданий и сооружений; акустический, используемый как звукопоглощающий материал. Крупный и мелкий заполнители для П. получают дроблением и рассевом пемзы. Подбор состава, технология приготовления пемзобетонной смеси и изделий из нее такие же, как у легких бетонов на пористых заполнителях. На основе пемзовых заполнителей с объемной насыпной массой щебня и песка соответственно 350 и 500 кг/м<sup>3</sup> и цемента марки 400 при расходе его 100—400 кг/м<sup>3</sup> получают бетон с объемной массой 700—1200 кг/м<sup>3</sup> и пределом прочности на сжатие 25—150 кгс/см<sup>2</sup>. Используя пемзовые заполнители с объемной насыпной массой 600 и 1000 кг/м<sup>3</sup> при расходе цемента 120—500 кг/м<sup>3</sup>, получают бетон с объемной массой 1200—1800 кг/м<sup>3</sup> и пределом прочности на сжатие 50—400 кгс/см<sup>2</sup>. Пемзовую акустическую штукатурку и акустические штукатурные плиты применяют для акустической отделки помещений. Состав монолитной акустической штукатурки марки АЦП (по объему) — цемент: пемзовый песок: вода = 1 : 3 ÷ 4 : 1. В акустических штукатурных плитах в качестве вяжущего используют магнезиальный цемент и гипс. Коэфф. звукопоглощения этих материалов (толщиной 25 мм) на средних частотах равен 0,3—0,4. П. используют преим. как местный строительный материал.

Лит.: Аракелян А. А. Легкие бетоны для крупных стеновых блоков на туфовых и пемзовых заполнителях. Ереван, 1962; Справочник по строительным материалам и изделиям. К., 1966.

Б. В. Спектор.

**ПЕНИСТЫЕ МАТЕРИАЛЫ**, п е н о м а т е р и а л ы — материалы с яче-

истой (пористой) структурой. Отличаются небольшими объемной массой и теплопроводностью. В П. м. обычно есть крупные макропоры (от 1 до 3—5 мм), различаемые визуально, и редко — микропоры микрометрового размера, видимые лишь в микроскоп. Материалы с макропористой структурой содержат, как правило, микропоры в стенках, разделяющих крупные (замкнутые и сообщающиеся) поры. Преобладание мелких и замкнутых пор повышает прочность, теплозащитные и звукоизоляционные св-ва материалов. Общая пористость П. м. 30 ÷ 98%. К искусственным П. м. относятся: ячеистые бетоны, получаемые схватыванием и твердением дисперсной смеси на основе минер. вяжущих материалов; ячеистая керамика, получаемая из глинистых материалов обжигаем до спекания; ячеистое стекло, пеноалюминий и др., к природным П. м. — некоторые горные породы. Ячеистые бетоны различают: по способу создания пор — смешиванием с пеной или газообразователем, в зависимости от чего получают пенобетон или газобетон; по виду вяжущего — на цементе изготавливают пенобетон, на извести — пеносиликат, на смешанном шлаковом вяжущем — пеношлакобетон, на гипсе — пеногипс, на магнезиальном вяжущем — пеномагнезит. Если в качестве кремнеземистого компонента используют золу, в название бетона вводят составную часть «золо», напр. пенозолобетон, пенозолосиликат. При использовании золы эстонского горючего сланца (кукермита) бетон называют пенокукермитом (см. также Ячеистый бетон). Ячеистую керамику различают по способу создания пористой структуры (пористость, обусловленная выгорающими добавками; пористость вследствие вспучивания газами, образующимися при обжиге; пористость, создаваемая смешиванием обжигаемого сырья с пеной) (см. также Пенокерамические материалы). Ячеистое стекло, производимое из тонкоизмельченного стеклянного боя или гранулированного стеклольного расплава, наз. пеностекло. Разновидность П. м. — пеношлакостекло, стекло для к-рого получают (варкой) из доменного шлака и кварцевого песка. Близка по свойствам к П. м. шлаковая пемза, получае-



позаимствованных пористых металлов (гг. обр. доменных) шлаков. Природные П. м. — вулканические пемза, туфы, лава (туфолава) — имеют общее название «пильные камни». К ним относятся и осадочные породы — известняковые туфы и ракушечники. Такие П. м. добывают, вырезают машинами из массива; отходы дробят на щебень. П. м. применяются в виде крупных панелей, блоков и стеновых камней из ячеистых бетонов, крупных блоков и стеновых камней из пильных пород, глиняного пористого кирпича. Объемная масса этих материалов  $500 \div 1200 \text{ кг/м}^3$ , прочность на сжатие  $5 \div 75 \text{ кгс/см}^2$ .

В качестве теплоизоляционного слоя используют также ячеистые бетоны с объемной массой  $300 \div 500 \text{ кг/м}^3$ , их коэфф. теплопроводности  $0,08 \div 0,14 \text{ ккал/м} \cdot \text{ч} \cdot \text{град}$ . Нередко П. м. эффективно служат при повышенных температурах среды. Автоклавные ячеистые бетоны можно применять при температуре до  $300^\circ \text{C}$ , при замене песка золой — до температуры  $700^\circ \text{C}$ , жаростойкие легкие бетоны на пористых заполнителях (керамзите, шунгизите, аглопорите, шлаковой пемзе, вулканических пемзе и туфе) — при температуре  $700 \div 1000^\circ \text{C}$ , пенодиатомит —  $900^\circ \text{C}$ , пеностекло —  $600 \div 1000^\circ \text{C}$ , легковесные огнеупоры — при температуре  $1200 \div 1600^\circ \text{C}$ . Объемная масса этих материалов  $150 \div 1200 \text{ кг/м}^3$ , прочность на сжатие  $10 \div 120 \text{ кгс/см}^2$ . Получили распространение искусственные и природные пористые заполнители для легких бетонов всех видов с объемной массой  $700 \div 1800 \text{ кг/м}^3$  и прочностью на сжатие  $35 \div 500 \text{ кгс/см}^2$ . П. м. применяют и для звукоизоляции, а также материалы, как пеностекло, газобетон, туфы и пемза, вследствие различной окраски и легкости обработки служат одновременно как отделочные.

Лит.: Производство природных каменных стеновых материалов и легких заполнителей. Состояние и перспективы развития. М., 1962; К и т а й ц в В. А. Технология теплоизоляционных материалов. М., 1970; Справочник по производству теплоизоляционных материалов. М., 1975.

Б. В. Стефанов, А. С. Шкляр.

**ПЕНОАЛЮМИНИЙ**, п е н и с т ы й а л ю м и н и й — алюминий или его сплав с ячеистой (пористой) структурой; один из пенистых материалов. П. легкий, пластичен, легко поддается мех. обработке, отличается хорошей

свариваемостью, высокими демпфирующими свойствами, коррозионной стойкостью, низкой теплопроводностью. Плотность П. может быть более чем в 10 раз меньше плотности литого металла. Св-ва П. существенно зависят от его плотности и св-в исходного материала. После деформационного упрочнения (прокаткой, ковкой, растяжением, штампованием, экструзией) его прочность может достигать прочности литого металла при вдвое меньшей плотности. Если необходимо, П. присоединяют связующими веществами к другому материалу (в т. ч. к пластмассе), создавая слоистый материал. П. обычно получают, вводя в расплав алюминия или его сплава гидриды металлов, стабильные при температуре плавления металла, но легко диссоциирующие при перегреве. Выделяющийся при диссоциации водород, вспенивая расплав, образует полости, равномерно распределенные по объему. Если полости закрыты, П. влагонепроницаем. Для стабилизации пены вспененный расплав быстро охлаждают. При использовании в процессе вспенивания алюминиевой шихты, частично представляющей собой вспененный алюминиевый скрап, П. отличается повышенной прочностью. Менее пористый П., также повышенной прочностью, получают анодированием, используя электролит, содержащий, напр., фтористые к-ты. Эффект увеличения прочности проявляется после непродолжительного старения. Из П. изготовляют заготовки, круглого или прямоугольного сечения, фасонные полуфабрикаты. П. применяют в качестве конструкционного материала в космической технике, авиации, машиностроении, гражданском строительстве и др.

Лит.: Савицкий Е. М., Клячко В. С. Металлы космической эры. М., 1972; Раковский В. С. и др. Порошковая металлургия жаропрочных сплавов и тугоплавких металлов. М., 1974.

В. С. Красильников.

**ПЕНОБЕТОН** — бетон с ячеистой (пористой) структурой; разновидность ячеистого бетона. В СССР произ-во П. началось 1939—40. Физ.-мех. св-ва П. зависят от объемной массы, активности, минералогическо-

го состава *вяжущего материала*, св-в кремнеземистой добавки и вида тепловлажностной обработки. Различают П. теплоизоляционный (объемная масса в высушенном состоянии 300—500 кг/м<sup>3</sup>, прочность на сжатие до 20 кгс/см<sup>2</sup>, коэфф. теплопроводности в сухом состоянии 0,07—0,12 ккал/м·ч·град) и конструктивно-теплоизоляционный (объемная масса 500—900 кг/м<sup>3</sup>, прочность на сжатие 25—75 кгс/см<sup>2</sup>, коэфф. теплопроводности 0,12—0,20 ккал/м·ч·град). П. изготавливают из малоалюминатного *портландцемента* марки не ниже 400, молотого кварцевого песка и технической пены устойчивой структуры. Для получения пены применяют пенообразователи клеканифольный, смолосапониновый, алюмосульфатафеновый или «ГК» (гидролизованная кровь). Пенобетонную смесь готовят в трехбарабанных пенобетоносмесителях: в одном (верхнем) барабане — пеновзбивателе — готовится устойчивая пена, в другом — растворосмесителе — цементнопесчаный раствор; в третьем (нижнем) барабане — смесителе — пена смешивается с растворной смесью в течение 2—3 мин. Образовавшаяся пенобетонная смесь поступает в бункеры, а из них — в формы для изделий. После предварительной выдержки изделия подвергают обработке в автоклавах. Из теплоизоляционного П. изготавливают блоки (100 × 50 × 50 см) и плиты (100 × 50 × 8 см) для железобетонных покрытий, перегородок и др. Из конструктивно-теплоизоляционного П. изготавливают крупноразмерные армированные плиты покрытий и панели. Небольшая объемная масса П. обуславливает сравнительно низкую материалоемкость, способствует уменьшению транспортных расходов и упрощению монтажных работ, значительному снижению массы сооружений. На изделия из П. распространяются ГОСТы 5742—61, 11118 — 65, 11690—66, 12852 — 67.

Н. Н. Старинская.

**ПЕНОГИПС** — гипс с ячеистой (пористой) структурой; разновидность *ячеистого бетона*. Представляет собой гипсовую массу, в которой множество мелких воздушных ячеек изо-

лированы друг от друга тонкими стенками затвердевшего гипса. Впервые использовал (1938) для изготовления внутренних перегородок в жилых и общественных зданиях. Осп. процесс при произ-ве П. — приготовление стойкой и прочной пены, к-рая не разрушалась бы при смешивании с гипсовым тестом и выдерживала его давление до схватывания гипса. Для этой цели применяют клеканифольный, смолосапониновый, дегтеизвестковый и другие пенообразователи. Произ-во пеногипсовых изделий состоит из получения стойкой пены, приготовления гипсового теста, смешивания гипсового теста с пеной, формирования из гипсовой массы изделий, их сушки. Объемная масса П. 500 — 800 кг/м<sup>3</sup>, предел прочности на сжатие 7,2 — 30,1 кгс/см<sup>2</sup>, общая пористость 67 — 80%, коэфф. теплопроводности 0,12 — 0,15 ккал/м·ч·град, коэфф. размягчения 0,5—0,55, морозостойкость 15 циклов. П. относится к полужестким материалам. Применяется в качестве теплоизоляционного материала для покрытий, перекрытий и стен зданий в виде плит или вкладышей перегородок, а также для теплоизоляционных элементов саптарпо-технических агрегатов и тепловых сетей.

Лит.: Осадчук Я. Э. Пористые гипсовые материалы. К., 1955; Панютин А. Г. Строительный гипс в стеновых конструкциях малоэтажных зданий. М., 1959.

Я. Э. Осадчук.

**ПЕНОЗОЛОБЕТОН** — бетон с ячеистой (пористой) структурой, в котором кремнеземистый компонент — зола, а вяжущее — портландцемент; разновидность *ячеистого бетона*. П. при равной пористости отличается от *пенобетона* меньшей плотностью, большей прочностью и экономичностью. Пром. произ-во П. началось в 1955. Для получения П. используют золы, содержащие преим. 45—65% SiO<sub>2</sub>, 12—40% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 7—22% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2—13% CaO и др. При смешивании с известью и затворении водой зола твердеет, что позволяет использовать ее в произ-ве неавтоклавного П., а при получении автоклавного П. — экономить вяжущее. Неодинаковость св-в золы корректируют добавлением песка. Подготовительные (перед произ-вом изделий из П.) работы: сепарация крупных частиц из золы или их дополнительный размол (если

готовление раствора из цемента, золы и воды, а пены — из клеканифольного, смолосапошного или др. пенообразователя; изготовление арматурного каркаса; нанесение на каркас цементно-битумной, цементно-полистирольной или др. защитной пленки; укладывание каркаса в форму. Само произ-во изделий из П. заключается в смешивании раствора с пеной, чтобы получить пенобетонную смесь, к-рой заливают форму, а затем выдерживают (т-ра около  $40^{\circ}\text{C}$ ) для предварительного твердения смеси — фиксации ячеистой структуры. Чтобы ускорить твердение, форму помещают в тепловую установку с прогревом (паровым или электрическим) до т-ры  $100^{\circ}\text{C}$  без давления или (чаще) в автоклав с прогревом при т-ре  $174 \div 203^{\circ}\text{C}$  и избыточном давлении  $8 \div 16 \text{ ат}$ . После остывания изделия подвергают затирке и окраске; наружную его поверхность покрывают гидрофобным раствором кремнийорганика. Объемная масса П. автоклавного твердения  $350 \div 800 \text{ кг/м}^3$ , прочность на сжатие  $15 \div 70 \text{ кгс/см}^2$ , неавтоклавного П. — соответственно  $600 \div 800 \text{ кг/м}^3$  и  $20 \div 40 \text{ кгс/см}^2$ . Коэфф. теплопроводности в сухом состоянии  $0,07 \div 0,16 \text{ ккал/м} \cdot \text{ч} \cdot \text{град}$ . Усадка П. ( $0,35 \div 0,60 \text{ мм/м}$ ) больше, чем у пенобетона, и регулируется расходом цемента и добавкой песка. П. легко поддается мех. обработке. Дисперсность золы и твердение ее в автоклаве делают возможным эксплуатацию П. при т-ре  $700^{\circ}\text{C}$ . Температурный коэфф. линейного расширения П.  $8 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$ . Морозостойкость несколько ниже, чем у пенобетона, и зависит от объемной массы золы и ее соотношения с др. компонентами. П. подразделяют на теплоизоляционный — с объемной массой  $350 \div 500 \text{ кг/м}^3$  и конструктивно-теплоизоляционный — с объемной массой  $500 \div 900 \text{ кг/м}^3$ . П. применяют в помещениях с относительной влажностью до 60%. Из теплоизоляционного П. изготавливают теплоизоляционные, неармированные плиты и скорлупы, теплоизоляционный слой панелей покрытия  $6 \times 3$  и  $12 \times 3 \text{ м}$ . П. с объемной массой более  $500 \text{ кг/м}^3$  и прочностью более  $35 \text{ кгс/см}^2$  применяют для изготовления стеновых

панелей длиной 6 и 12 м, а высотой от 0,6 до 1,8 м, а также панелей (для жилых и гражданских зданий) длиной 3 и 6 м, высотой в этаж. На конструкции из П. распространяются те же требования ГОСТов, что и на изделия из других ячеистых бетонов.

Лит.: Баранов А. Т., Бужевич Г. А. Золобетон ячеистый и плотный. М., 1960; Боженков П. И., Сатин М. С. Автоклавный пенобетон на основе отходов промышленности. Л.—М., 1960; Иванов И. А. Легкие бетоны на основе зол электростанций. М., 1972.

А. С. Шкляр.

**ПЕНОЗОЛОСИЛИКАТ** — бетон с ячеистой (пористой) структурой, в котором кремнеземным компонентом является зола, а вяжущим — известь; разновидность ячеистого бетона. При произ-ве П. в известь добавляют молотый гипсовый камень (3—5%). Чтобы уменьшить усадку и повысить гидравличность, в П. вводят портландцемент (15—25%). Морозостойкость П. 10—15 циклов. Св-ва П. идентичны св-вам пено-силката.

А. С. Шкляр.

**ПЕНОКЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ**, пенокерамика — керамические материалы с ячеистой (пористой) структурой. Получают их смешиванием керамической шихты с водой и специально приготовленной пеной, в результате чего масса приобретает пористую структуру, закрепляемую в последующем сушкой и обжигом. Для создания пены используют пенообразователи (сапониновый, клеканифольный, алюмо-сульфонафтенный и др.), уменьшающие поверхностное натяжение жидкости, вследствие чего при вдувании воздуха или взбалтывании на ее поверхности и образуется пена. Стабилизируют пену добавкой мездрового клея. Чтобы уменьшить усушку и усадку заготовок и сократить продолжительность сушки, в шихту вводят отощающие добавки — древесные опилки. После обжига заготовки подвергают механической обработке, получая изделия. Различают П. м. на основе диатомита (диатомитовые П. м.), на основе высокоогнеупорных глин, на основе высокоогнеупорных окислов, а также на основе других веществ. Для изготовления диатомитовых П. м. массу заливают в метал-

лические формы, затем ее сушат и обжигают, а заготовки обрабатывают. Прочность таких материалов на сжатие 6—10 кгс/см<sup>2</sup>, объемная масса 350—450 кг/м<sup>3</sup>, коэфф. теплопроводности (т-ра 25—30° С) 0,07—0,1 ккал/м·ч·град. П. м. на основе высокоогнеупорных глин изготавливают из молотой глины (10%) и молотого шамота (90%) с зернами размером менее 0,5 мм. Пену готовят из разбавленной клееканифольной эмульсии (плотность пены 0,05—0,06 г/см<sup>3</sup>), после чего смешивают ее со шликером из глины, шамота и воды (кажущаяся плотность 1,68—1,74 г/см<sup>3</sup>, влажность 26%). Затем образовавшуюся массу (кажущаяся плотность 0,85—0,95 г/см<sup>3</sup>) заливают в металлические формы, сушат до остаточной влажности не более 2% и обжигают при т-ре 1250—1350° С. Кажущаяся плотность шамотного П. м. 0,7—0,8 г/см<sup>3</sup>, пористость 63—90%, предел прочности на сжатие 30—40 кгс/см<sup>2</sup>, коэфф. теплопроводности (т-ра 600° С на горячей стороне) 0,4—0,2 ккал/град. Шамотный П. м. с кажущейся плотностью 0,4 г/см<sup>3</sup> (ультралегковес) изготавливают из молотой глины (80%) и молотого шамота (20%) с частицами размером менее 0,5 мм. Шликер используют с влажностью до 50%, добавляя в него древесные опилки (5%) и 10%-ный раствор алюмокалиевых квасцов. Полученную при смешивании с пеной высокопористую массу (кажущаяся плотность 0,37—0,45 г/см<sup>3</sup>) помещают в форму и сушат до остаточной влажности 2—3%. Перлитшамотные П. м. получают, вводя в шихту вспученный перлитовый песок (до 15%) (см. Перлит). Кажущаяся плотность такого П. м. 0,4—0,42 г/см<sup>3</sup>, предел прочности на сжатие 10—14 кгс/см<sup>2</sup>, коэфф. теплопроводности (при тех же условиях) 0,15—0,17 ккал/м·ч·град. П. м. на основе окиси алюминия изготавливают из тонкоизмельченного технического предварительно обожженного при т-ре 1400—1450° С глинозема. Шликер смешивают с пеной, полученной из клееканифольной эмульсии. После сушки осуществляют обжиг в высокотемпературных печах при т-ре 1700—1750° С, а с до-

бавкой TiO<sub>2</sub> (1—2%) — при т-ре 1550° С. Кажущаяся плотность П. м. на основе окиси алюминия 0,71—1,62 г/см<sup>3</sup>, пористость 62—82%, предел прочности на сжатие 135—380 кгс/см<sup>2</sup>, коэфф. теплопроводности (т-ра 1400° С на горячей стороне) 0,65—1,06 ккал/м·ч·град. Для получения П. м. из двуокиси циркония применяют как предварительно стабилизированную двуокись циркония, так и смесь технической двуокиси циркония с карбонатом кальция. Кажущаяся плотность циркониевого П. м. 1,3—2,6 г/см<sup>3</sup>, пористость 53—75%, предел прочности на сжатие 70—400 кгс/см<sup>2</sup>, коэфф. теплопроводности (т-ра 1200° С на горячей стороне) 0,44—0,64 ккал/м·ч·град. П. м. на основе окиси магния изготавливают из окиси магния, предварительно обожженной при т-ре 1600—1650° С с последующим размолотом до получения частиц размером не более 100 мкм; пенообразователем служит сапонин. Смешиванием керамической шихты с водой и пеной получают высокопористые материалы (см. Пористые материалы) из карбида кремния, плавленного кварца и др. веществ. Диатомитовые П. м. используют для изоляции стекловаренных, сталеплавильных, металлургических и др. печей, тепловых сетей, паровых котлов и различных энергетических установок. П. м. на основе высокоогнеупорных глин применяют для внутренней футеровки высокотемпературных печей, в произ-ве огнеупорных материалов, в электрических, нагревательных и отжиговых печах, в установках для получения искусственного жидкого топлива (что существенно снижает тепловые потери вследствие уменьшения аккумуляции тепла стенками печи). П. м. на основе высокоогнеупорных окислов используют для теплоизоляции в вакуумной технике, в высокотемпературных электрических печах с вольфрамовыми и дисилицидмolibденовыми нагревателями, в газогенераторах, силовых установках летательных аппаратов и др. Диатомитовые П. м. выпускают по ГОСТу 2694—67, огнеупорные — по ГОСТу 5040—68.

Лит.: Хигерович М. П. [и др.]. Строительные материалы. М., 1966; Кийцев В. А. Технология теплоизоляционных материалов. М., 1970.

Е. И. Михашук.

**ПЕНОКОРУНД** — материал с ячеистой (пористой) структурой, основой которого является *корунд*. Используется с 50-х гг. 20 в. Объемная масса П. 0,71—1,62 г/см<sup>3</sup>; *пористость* 62—82%; предел прочности на сжатие 135—380 кгс/см<sup>2</sup>; *огнеупорность* около 2000° С; коэфф. *теплопроводности* 0,65—1,06 ккал/м·ч·град; дополнительная усадка при т-ре 1740° С составляет 0,3—0,5%. Изделия из П. формируют литьем суспензии, приготовленной из предварительно обожженного при т-ре 1600° С корунда, измельченного мокрым способом и тщательно смешанного с пеной клееканифольной эмульсии. Оптимальная влажность суспензии 40—50%. Высушенные изделия подвергают *обжигу* при т-ре 1720—1740° С. Для снижения т-ры обжига добавляют двуокись титана. Изделия из П. легко поддаются обработке металлорежущим инструментом. П. используют как *огнеупорный материал* в окислительных, восстановительных и агрессивных средах, а также как *теплоизоляционный материал* и *электроизоляционный материал*.

Лит.: Химическая технология керамики и огнеупоров. М., 1972.

Е. П. Мухачук.

**ПЕНОМАГНЕЗИТ** — бетон с ячеистой (пористой) структурой, в котором вяжущим является магнезиальный порошок; разновидность *ячеистого бетона*. П. получают смешиванием магнезиального вяжущего (каустического магнезита или доломита), пены и затворителя, которым служит раствор сернокислого или хлористого магния или др. солей. В целях экономии треть каустического магнезита заменяют молотой цемянкой. Чтобы ускорить твердение П., применяют метод горячего замеса, подогревая раствор затворителя; твердение происходит при сушке. Объемная масса П. 400 ÷ 500 кг/м<sup>3</sup>, прочность на сжатие 30 ÷ 40 кгс/см<sup>2</sup>, коэфф. *теплопроводности* в сухом состоянии 0,09 ÷ 0,12 ккал/м·ч·град. Пores в П. замкнутые, более крупные при затворении сернокислым магнием, на хлористом магнии мельче; на хлористом магнии несколько больше прочность и *гигроскопичность*. При нагревании до т-ры 200° С прочность П. не снижается, его можно применять при т-ре 250—300° С, он начи-

нает разрушаться при т-ре 350° С. *Морозостойкость* П. 15 циклов. Его *гигроскопичность* 5 ÷ 6%, *водопоглощение* 17 ÷ 25%. В воде разрушается вследствие вымывания растворимых солей (хлористого магния и др.). П. применяют для отопления стен, покрытий, тепловой изоляции труб и горячих поверхностей.

Лит.: Безрядин И. Ф. Армопеномагнезитовые плиты. «Бетон и железобетон», 1958, № 5; Кудряшев И. Т., Куприянов Б. П. Ячеистые бетоны. М., 1959.

А. С. Шкляр.

**ПЕНОМАТЕРИАЛЫ** — см. *Пенистые материалы*.

**ПЕНОСИЛИКАТ** — бетон с ячеистой (пористой) структурой, в котором кремнеземистым компонентом является кварцевый песок, а вяжущим — известь; разновидность *ячеистого бетона*. В пром. масштабах используется с 1944. Осн. особенность технологии П. — автоклавное твердение при т-ре 174—203° С (обыточное давление пара соответственно 8—16 ат). Операции произ-ва изделий из П.: помол извести; помол песка; приготовление из извести и песка раствора; приготовление и вспенивание пенообразователя, смешивание раствора с пеной; заполнение форм; предварительное твердение — фиксация ячеистой структуры; твердение в автоклавах; отделка поверхности изделий. Объемная масса П. 300 ÷ 1100 кг/м<sup>3</sup>, прочность на сжатие 10 ÷ 150 кгс/см<sup>2</sup>, коэфф. *теплопроводности* в сухом состоянии 0,07 ÷ 0,30 ккал/м·ч·град. Различают П. теплоизоляционный (объемная масса 300—500 кг/м<sup>3</sup>, прочность на сжатие 10—40 кгс/см<sup>2</sup>) и конструктивно-теплоизоляционный (объемная масса 500—700 кг/м<sup>3</sup>, прочность на сжатие 35—70 кгс/см<sup>2</sup>). *Морозостойкость* конструктивно-теплоизоляционного бетона более 15 циклов. Из П. изготовляют теплоизоляционные плиты, наружные панели, крупные блоки и мелкие камни. Преимущество П. для теплограждающих конструкций — в их меньшей необходимой толщине и меньшей массе, что позволяет увеличивать размеры монтируемых сооружений. От *пенобетона* П. отличается, помимо состава, меньшим расходом вяжущего

го и меньшей стоимостью известны. В общем выпуске ячеистых бетонов выпуск ячеистых силикатов составляет около одной четверти. Наряду с П. применяют *газосиликат*, что обуславливается возможностью большей интенсификации произ-ва. На изделия из П. распространяются те же стандарты, что и на изделия из ячеистых бетонов.

*Лит.: Кривичкий М. Я., Вологов Н. С. Заводское изготовление изделий из пенобетона и пеносиликата. М., 1958; Технология изделий из силикатных бетонов. М., 1972; Справочник по производству теплозвукоизоляционных материалов. М., 1975. А. С. Шляяр.*

**ПЕНОСТЕКЛО** — стекло с ячеистой (пористой) структурой; вид *теплоизоляционного материала* и *звукопоглощающего материала*. Диаметр равномерно распределенных в стекле пор  $0,1 \div 5$  мм. В СССР П. начали применять с 30-х гг. Различают П. с порами замкнутыми (теплоизоляционное), с сообщающимися (звукопоглощающее) и с частично замкнутыми (строительно-изоляционное), а также цветное (декоративное), микропористое (химическое) и механически прочное (техническое). П. характеризуется малой объемной массой, низкими *теплопроводностью* и *водопоглощением*, высокой *мех. прочностью*, *огнестойкостью*, *морозостойкостью* и стойкостью к химическим агрессивным средам. П. изготавливают с объемной массой *прибл.* от 100 до 700 кг/м<sup>3</sup>; *мех. прочность* его растет с повышением объемной массы. Предел прочности на сжатие П. с объемной массой 200—400 кг/м<sup>3</sup> составляет 20—60 кгс/см<sup>2</sup>. В зависимости от объемной массы *коэфф. теплопроводности* П. 0,052—0,12 ккал/м·ч·град. Звукопоглощение П. с сообщающимися порами в интервале частот 100 ÷ 600 гц составляет от 20 до 50%, в интервале частот 600 ÷ 1200 гц — от 50 до 65%. Сырьем для производства П. служит стекольная шихта или тонкоизмельченный *стеклянный бой* с порообразователями, к-рые при высокой т-ре выделяют газ, вспучивающий стеклянную массу. Газовая фаза в П. занимает 80—95%, а стеклянная масса 5—20% объема. Лучшим для образо-

вания такой смеси является стекло с более пологой кривой вязкости в интервале т-р 600—700° С. При получении П. с замкнутыми порами применяют угольные порообразователи — кокс, сажу, торфяной полукокс, для П. с сообщающимися порами — мрамор, доломит и др. Производят П. (в виде блоков, плит, деталей, крошки) состоит из приготовления исходной смеси, вспенивания стекла, *отжига* и *мех. обработки*. Вспенивают стекло при т-ре 700—800° С (для обычного стеклянного порошка) или 950—1150° С (для порошков стекла, полученного из глин, нерудных ископаемых или горных пород). Вспенивание стекла и отжиг блоков из него осуществляют в одной печи или в двух различных печах. Освоен двухстадийный способ произ-ва П. с объемной массой 140—200 кг/м<sup>3</sup>, с прочностью на сжатие 8—20 кгс/см<sup>2</sup> и водопоглощением не более 1%. П. легко поддается *мех. обработке*: его пилят, режут, сверлят и обтачивают на токарных станках. П. применяют в строительстве, судостроении, на железнодорожном транспорте, в хим. промышленности, технике низких и высоких т-р, в деревообрабатывающей промышленности.

*Лит.: Кешишян Т. Н., Бутт Л. М. Технология стекла. М., 1949; Китайгородский И. И., Кешишян Т. Н. Пеностекло. М., 1953; Демидович Б. К. Производство и применение пеностекла. Минск, 1972; Нацелский Ю. Д., Хоменко В. П., Зайончковский Б. Ф. Эффективные строительные материалы. К., 1974.*

*Е. П. Михищук.*

**ПЕНОШЛАКОБЕТОН** — бетон с ячеистой (пористой) структурой, в котором кремнеземистым компонентом является кварцевый песок, а вяжущим — молотый шлак; разновидность *ячеистого бетона*. В пром. масштабах используется с 1960. Для произ-ва П. используют доменные и другие металлургические шлаки, кислые и основные с модулем основности (% CaO + % MgO) : (% SiO<sub>2</sub> + % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) не менее 0,6. Предпочтительны гранулированные, но применяют и отвальные доменные шлаки при большем содержании глинозема. Шлаки измельчают до удельной поверхности не менее 4000 см<sup>2</sup>/г. Активизаторами твердения служат молотая известь или цемент (10—15%). а также шлаковое бесклинкерное вя-

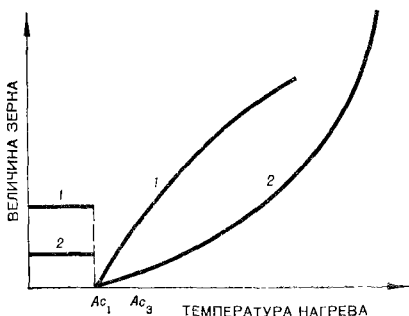
и толщиной 24 ÷ 30 см, крупные стеновые блоки высотой 90 ÷ 270 и толщиной 30 ÷ 40 см, стеновые камни, плиты теплоизоляции и др. Св-ва и хим. состав П. регламентированы ГОСТами 12852—67, 11118—65, 11690—56 и 7741—66.

Лит.: Розенфельд Л. М. Автоклавный пеношлакобетон. М., 1958; Данилов В. П., Вороничкина Р. М., Попов В. В. Применение шлаковых вяжущих в производстве сборного железобетона. К., 1964; Розенфельд Л. М., Нейман А. Г. Автоклавный бесцементный газослакобетон. М., 1968.

А. С. Шкляр.

**ПЕНОШЛАКОЗОЛОБЕТОН** — бетон с ячеистой (пористой) структурой, в котором кремнеземистым компонентом является зола, а вяжущим — молотый шлак; разновидность *ячеистого бетона*. Для произ-ва П. предпочтительна зола-унос, осаждаемая в электр. фильтрах; золу из отвалов используют реже из-за неоднородности и загрязненности. Зола-унос достаточно тонкодисперсна, ее удельная поверхность 3000 ÷ 5000 см<sup>2</sup>/г, объемная масса 2000—2300 кг/м<sup>3</sup>, она обладает слабой гидравлическостью. В золе допускается: несгоревших частиц каменного угля — не более 5%, бурого угля — менее 3%, стекловидных и оплавленных частиц — не менее 50%. Неоднородность золы корректируют введением кварцевого песка. Применение золы позволяет уменьшить расход вяжущего и почти полностью исключить помол кремнеземистого компонента. Св-ва П. идентичны св-вам *пеношлакобетона*. У П. несколько меньше объемная масса и *теплопроводность*. Чтобы уменьшить усадку, в П. добавляют пористый заполнитель (крупностью до 20 мм) — *шлаковую пензу* или гранулированный шлак.

Зависимость величины зерна природно-крупнозернистой (1) и природно-мелкозернистой (2) стали от температуры нагрева



А. С. Шкляр.

**ПЕРЕГРЕВ МЕТАЛЛА** — дефект структуры металла, обусловленный превышением допустимой т-ры или длительности его нагрева. Характеризуется образованием крупнокристаллической структуры, а также ухудшением мех. св-в, в первую очередь *ударной вязкости*. Чаще всего развивается в процессе нагрева под прокатку или ковку, реже — при *отжиге, нормализации или закалке*.

Склонность к перегреву определяется хим. составом, наличием и распределением дисперсных малорастворимых включений. Так, не склонны к значительному перегреву специально обработанные при выплавке природно-мелкозернистые стали, содержащие 0,03—0,04% Al или 0,1—0,4% Ti, или 0,002—0,003% В в виде включений, способствующих образованию мелкого зерна. Склонны к значительному перегреву природно-крупнозернистые стали (рис. на с. 153). П. м. обнаруживают методами металлографического анализа по наличию в микроструктуре крупных зерен или по появлению в изломе металла крупнокристаллической структуры. В отличие от *пережога металла*, П. м. — устранимый дефект, не связанный с изменением состава поверхностных слоев. Перегрев сплавов, у которых фазовые превращения в твердом состоянии не вызывают фазового *наклепа*, исправляют нагревом до т-ры, немного превышающей т-ру фазового превращения при нагреве. Затем сплав после короткой выдержки ускоренно охлаждают. Перегрев стали устраняют, напр., нормализацией с последующим отжигом. Если образующиеся фазы значительно отличаются по удельному объему и способствуют фазовому наклепу, то сплав нагревают до т-ры, несколько превышающей т-ру *рекристаллизации* высокотемпературной фазы, и после короткой выдержки медленно охлаждают. Перегрев сплавов без фазовых превращений в твердом состоянии устраняют только горячей мех. обработкой (прокаткой, ковкой) с последующим отжигом. Частным случаем П. м. является «структурный перегрев», возникающий при смягчающем (сфероидизи-

рующем) отжиге заэвтектоидных и эвтектоидных сталей. Дефект возникает, если т-ра нагрева превышает т-ру точки  $A_{c1}$  и если в структуре образуется *аустенит*, распадающийся при охлаждении на пластинчатый *перлит*, способствующий снижению пластичности стали. Пластинчатый перлит появляется на общем фоне структуры глобулярного перлита. Дефект обнаруживают микроструктурным методом, исправляют повторным сфероидизирующим отжигом. Лит.: Гуляев А. П. Металловедение. М., 1966. Г. К. Львов.

**ПЕРЕДЕЛЬНЫЙ ЧУГУН** — чугуи, переделываемый в сталь. Применяется со второй половины 19 в. Различают П. ч. мартеиовский, бессемеровский и томасовский (табл.). Переделываюи мартеиовский чугуи перерабатывают в мартеиовских печах. Различают чугуи для основного и кислото мартеиовского процессов. Чугуи для кислото мартеиовского процесса отличаются весьма малым содержанием фосфора (не более 0,02—0,06%) и серы (не более 0,015—0,025%) (см. также *Мартеиовский чугуи*). Переделываюи бессемеровский чугуи используют в бессемеровских конвертах. Хим. состав чугуна определяется физико-хим. условиями бессемеровского процесса и технологическими требованиями к *бессемеровской стали*: содержание кремния и марганца (реакция окисления к-рых происходит с выделением тепла) должно составлять соответственно 0,9—1,6 и 0,6—1,2%, а содержание фосфора и серы, не удаляющихся из металла при бессемеровании, должно быть минимальным — соответственно не более 0,07 и 0,06%. Выплавляют такой чугуи из малофосфористых руд (не более 0,025—0,30% Р) на малосернистом и малофосфо-

Химический состав переделных чугунов

Чугун	Содержание элементов, %				
	C	Si	Mn	P	S, не более
Мартеиовский	3,9—4,3	0,3—1,5	1,2—3,0	0,03—2,5	0,07
Бессемеровский	3,8—4,2	0,9—1,8	<1,2	<0,07	0,06
Томасовский	3,2—3,5	0,2—0,6	1,2—1,6	1,8—2,2	0,08



истом коксе (см. также *Бессемеровский чугун*). Передельный томасовский чугун используют в томасовских конверторах. Содержание в нем фосфора 1,8—2,2%. Окисление фосфора является одним из главных источников тепла при продувке воздухом. Марганец связывает серу в сульфид марганца, всплывающий в шлак при переплавке жидкого чугуна в ковшах от доменных печей к миксеру и во время нахождения его в миксере (см. также *Томасовский чугун*). П. ч. поставляют в жидком виде или в виде чушек с одним или двумя пережогами и массой не более 50 кг. Произ-во П. ч. в мире составляет 80—90% общего производства чугуна.

Лит.: Павлов М. А. *Металлургия чугуна*, ч. 3. М., 1951. В. И. Литовка.

**ПЕРЕЖОГ КЕРАМИКИ** — дефект структуры керамики, связанный с обжигом при температуре выше максимально допустимой. Приводит к ухудшению св-в обожженного изделия и нарушению заданных размеров. При твердофазовом спекании пережог обычно выражается в чрезмерном росте кристаллов (вследствие собирательной рекристаллизации), что сопровождается снижением мех. и электрической прочности керамики, а иногда — потерей ее вакуумной плотности. При пережоге керамики, спекающейся при наличии жидкой фазы, вначале увеличивается пористость (без образования внешних дефектов), затем возникают внешние дефекты керамики (прыщи, вздутия), происходит общее вспучивание и, наконец, деформация и оплавление или полное расплавление (в результате образования чрезмерного количества жидкого расплава или малой его вязкости). Пористость и вздутия могут возникнуть также в результате нарушения режима обжига без превышения его конечной т-ры: вздутия образуются из-за выделения газообразных продуктов, при выгорании органических примесей либо разложении окиси железа и сульфатов (с образованием расплава, препятствующего удалению газообразных продуктов). Степень вспучивания зависит от вязкости расплава и всей системы, а также от упругости газообразных продуктов в порах. При высокотемпературном нагреве вяз-

кость расплава и системы уменьшается, а упругость газообразных продуктов возрастает. Происходит расширение газов, приводящее к увеличению пористости керамики, снижению ее кажущейся плотности, мех. и электр. прочности и росту *диалектрических потерь*. П. к. предотвращают строгим соблюдением режима обжига.

Лит.: Б уд н и к о в П. П. [и др.]. *Технология керамики и огнеупоров*. М., 1962; Б уд н и к о в П. П., Г е в о р к я н Х. О. *Обжиг фарфора*. М., 1972; К и н г е - р и У. Д. *Введение в керамику*. Пер. с англ. М., 1967. Г. А. Выдрик.

**ПЕРЕЖОГ МЕТАЛЛА** — дефект структуры металла, обусловленный его нагревом до т-ры, превышающей т-ру перегрева. Характеризуется окислением, а иногда и оплавлением границ зерен. Вследствие пережога существенно снижаются усталостная прочность и предел прочности металла. Значительно сильнее, чем при *перегреве металла*, уменьшаются пластичность и вязкость, что приводит к образованию на поверхности стали послековки или прокатки т. н. крокодиловой кожи — густой сетки трещин. Излом пережженного металла — камневидный. В сплавах на основе меди П. м. появляется при т-ре 800—900° С, в сталях — при т-ре 1200—1300° С. Опасность пережога стали возрастает с повышением концентрации углерода, и если его содержится более 0,5%, т-ра нагрева металла под термообработку не должна превышать 1200° С. К понижению т-ры развития П. м. приводит, в частности, легирование цирконием сплавов кобальта с вольфрамом. Кислород и сера, содержащиеся в газовой среде печи, способствуют пережогу, по крайней мере, в поверхностном слое металла. Диффузия серы и фосфора в сталях при повышенной т-ре (особенно при наличии кислорода) может стать причиной заметного снижения т-ры солидуса. Поэтому во избежание пережога предельную т-ру нагрева стали обычно выбирают на 100—200° С ниже т-ры солидуса. В зависимости от длительности нагрева стали при высокой т-ре в окислительной среде различают три стадии развития пережога. Первая стадия характери-

зуется образованием обогащенных углеродом участков по границам зерен, вторая — возникновением неокисленных пустот, третья — наличием включений окислов железа. При очень высокой т-ре третья стадия усугубляется оплавлением границ зерен. П. м. обнаруживают с помощью микроскопического и *фрактографического* анализов. Неметаллическую огранку границ зерен в переработанном металле часто наблюдают на неперетравленном металлографическом шлифе. Первую стадию П. м. исправляют *гомогенизацией* и двойным *отжигом*, вторую стадию устраняют перековкой с последующим отжигом. П. м. третьей стадии — неустраняемый дефект. Металл с таким дефектом, как правило, непригоден к эксплуатации, и его обычно направляют на переплавку.

*Лит.*: Ляхтин Ю. М. Основы металловедения. М., 1957; Гудремон Э. Специальные стали, т. 1. Пер. с нем. М., 1966. О. А. Шматко.

## ПЕРЕКРИСТАЛЛИЗАЦИЯ —

1) Перекристаллизация в твердом состоянии — изменение структуры вещества в результате полиморфного превращения. Происходит при нагреве или охлаждении в определенном интервале т-р (см. *Полиморфизм*). Обусловлена стремлением вещества перейти в состояние с миним. запасом свободной энергии. Зачастую представляет собой диффузионный процесс, сопровождающийся значительными по величине атомными перемещениями и изменением хим. состава фаз. Исключением составляют *мартенситные превращения* в некоторых металлах и сплавах, где П. в т. с. протекает бездиффузионно. В соответствии с общими законами фазовых превращений П. в т. с. происходит путем образования центров (зародышей) *кристаллизации* и роста кристаллов новой фазы. Важное значение при этом имеет принцип ориентационного и размерного соответствия. Согласно этому принципу, образование центров новой фазы и их рост происходят таким образом, что кристаллические решетки исходной и новой фаз сопрягаются теми атомными плоскостями, где различия в расположении ато-

мов минимальны, напр. плоскостями {110} альфа-железа и {111} гамма-железа. Вследствие этого кристаллы новой фазы часто имеют форму пластин и определенным образом ориентированы относительно существовавших ранее зерен исходной фазы (см. *Видмаништеттова структура*). В отличие от кристаллизации из жидкости П. в т. с. сопровождается упругими напряжениями, возникающими в результате различия удельного объема исходной и новой фаз. Эти напряжения влияют на кинетику образования центров и роста кристаллов новой фазы. Если т-ра, при к-рой происходит П. в т. с., не намного отличается от т-ры термодинамического равновесия полиморфных модификаций, скорости образования центров и их роста невелики; образуется мелкозернистая структура, улучшающая, как правило, мех. св-ва вещества. На практике это обстоятельство используют для измельчения зерна стали и др. сплавов в процессе *отжига* или *нормализации*. Изменение структуры вследствие П. в т. с. используют также для *упрочнения* сталей и нек-рых сплавов, прибегая к *закалке*. Кроме того, П. в т. с. учитывают при выборе технологических режимов сварки, горячей обработки давлением и др. 2) Перекристаллизация из раствора — растворение кристаллического вещества с последующим выделением его кристаллов из раствора. Используется для очистки кристаллических веществ от примесей.

В. С. Черненко.

**ПЕРЕСТАРИВАНИЕ МЕТАЛЛОВ** — переход структуры состаренных металлов (сплавов) в равновесное, двухфазное состояние. Св-ва сплавов после перестаривания приближаются к св-вам, соответствующим исходному (закаленному) состоянию. Перестаривание нежелательно, особенно для жаропрочных сплавов. Скорость перестаривания определяется: устойчивостью структуры выделений, упрочняющих сплав; скоростью *коагуляции* частиц второй фазы; степенью пересыщения *твердого раствора* (матрицы). Во мн. случаях оптимальное *упрочнение сплава* при старении (см. *Старение металлов*) связано с образованием промежуточных выделений, а разупрочнение — с их растворе-

нием или превращением в стабильные. Поэтому повышение стойкости промежуточных фаз уменьшает скорость перестаривания. Во многом это уменьшение обусловлено сохранением когерентности решеток матрицы и фазы выделения, что связано с понижением уровня когерентных напряжений на границе фаз. Уровень когерентных напряжений снижают легированием, если легирующий элемент будет входить в решетку матрицы и фазы выделения, уменьшая разницу их удельных объемов. Скорость коагуляции частиц фазы выделения определяется прежде всего скоростью диффузии компонентов сплава, зависящей от степени дефектности кристаллической решетки матрицы (см. *Дефекты в кристаллах*), уровнем упругих напряжений (включая когерентные), возникающих в решетке матрицы вокруг частиц второй фазы, и характером распределения частиц по форме и размерам. Скорость коагуляции частиц невелика, если малы коэфф. диффузии, низок уровень упругих напряжений (случай выделения изоморфной фазы, мало отличающейся по удельному объему от матрицы), а частицы равноосной формы, близкие по размерам, равномерно распределены в объеме сплава. Этот случай реализуется в жаропрочных сплавах на никелевой и кобальтовой основах (см. *Никелевые сплавы, Кобальтовые сплавы*) с т. н. модулированной структурой. Однако скорость коагуляции минимальна у частиц второй фазы, достаточно «инертной» относительно матрицы, — дисперсных включений (карбидов, нитридов, окислов). Слабо коагулируя, они замедляют П. м. и одновременно тормозят рекристаллизацию в матрице, к-рая часто сопровождается перестариванием. Перестаривание происходит гл. обр. при малом пересыщении матрицы, поскольку иначе с ним будет «конкурировать» старение. Кроме того, при этом когерентные промежуточные фазы неустойчивы и заменяются стабильными, что способствует перестариванию. Скорость перестаривания существенно влияет на пластическое деформирование сплава как в закаленном, так и в состаренном состоянии.

Лит.: Буйнов Н. Н., Захаров А. Р. Распад металлических пересы-

щенных твердых растворов. М., 1964; Келли А., Николсон Р. Дисперсионное твердение. Пер. с англ. М., 1966. К. В. Чистов.

**ПЕРИКЛАЗ** (от греч. *περίκλασις* — сгибание, преломление),  $MgO$  — минерал класса окислов. Разность железистый периклаз (до 8,5%  $FeO$ ). Хим. состав (%):  $Mg$  — 60,32;  $O$  — 39,68. Примеси: железо, цинк и марганец. Структура координационная, вид симметрии гексоктаэдрический, сингония кубическая. Образует обычно кубические и октаэдрические кристаллы или неправильной формы зерна. Агрегаты зернистые. Двойники по (111) известны для искусственных кристаллов. Спайность по (100) совершенная (см. *Спайность минералов*), отдельность по (110). Плотность 3,64—3,9 г/см<sup>3</sup> (вычисленная 3,58 г/см<sup>3</sup>). Твердость 5—6. Цвет белый, примеси окрашивают П. в желтый, коричневый до черного (см. *Цвет минералов*). Блеск стеклянный, прозрачный, просвечивает (см. *Блеск минералов*),  $n = 1,742$ . Сильная дисперсия  $n = 1,730$  (красный цвет),  $n = 1,746$  (голубой). Т-ра плавления 2800—2940° С. Легко растворяется в разбавленных азотной и соляной к-тах. Образуется при высокотемпературном метаморфизме и контактово-пневматолитовых процессах. При выветривании превращается в брусит  $Mg(OH)_2$ , а затем в гидромагнезит. Легко образуется из  $MgCl_2$  или  $Mg(OH)_2$  и при прокаливании природного магнезита. Если окислов железа в виде твердого раствора содержится до 25%, П. имеет желтый цвет, если 50% — коричневый. Показатель преломления при этом изменяется от 1,746 до 2,32. П. образуется также из газообразной фазы на стенках печи при обжиге магнезитовых огнеупорных материалов. В пром-сти П. получают обжигом до спекания при т-ре 1600—1650° С или электр. плавкой природного магнезита. П. используют в произ-ве магнезиальных огнеупорных материалов, к-рым он придает высокую огнеупорность.

Лит.: Ермолаева Е. В., Карякин Л. И. Образование периклаза и некоторых магнезиальных силикатов из газообразной фазы. «Доклады АН СССР.

Новая серия», 1951, т. 77, № 4; Белянкин Д. С., Иванов В. Б., Ланин В. В. Петрография технического камня. М., 1952; Минералы. Справочник. т. 2, в. 2. М., 1965; Дир У. А., Хаули Р. А., Зусман Дж. Порообразующие минералы. т. 3. Пер. с англ. М., 1966; Костов П. Минералогия. Пер. с англ. М., 1971. Л. Н. Кирякин.

**ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ** (от греч. *períodos* — круговращение, цикл, период) — графоаналитическое выражение периодического закона Менделеева. Имеет форму матрицы, где место каждого элемента определяется зарядом ядра (атомным номером  $z$ ) и периодически повторяющимся строением заполняющихся электронных оболочек атомов. Построение П. с. э. основано на закономерностях заполнения электронных оболочек свободных атомов элементов при увеличении заряда ядра атомов (см. вклейку сс. 160—161). Систематика электронов, движущихся в центральном поле атомного ядра, следует из решения уравнения Шредингера  $\Delta^2\psi + \frac{8\pi^2m}{h^2}(E - V)\psi = 0$

в одноэлектронном приближении, распространенном на многоэлектронные атомы. Состояния электронов, описываемые уравнением Шредингера, характеризуются тремя степенями свободы и одним магн. спиновым числом, т. е. четырьмя квантовыми числами  $n$ ,  $l$ ,  $m_l$  и  $m_s$ . Главное квантовое число  $n$  определяет энергию электрона  $E_n$  в данном стационарном состоянии. Оно может принимать значения 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, ... и ставится в электронных конфигурациях впереди. Суммарное число электронов в оболочке составляет  $N_n = 2n^2$ , откуда емкости оболочек и числа элементов в периодах равны 2, 8, 18, 32. Фактически числа элементов в 1—7 периодах определяются, по В. М. Ключевскому, правилом  $(n + 1)$  и равны соответственно 2, 8, 8, 18, 18, 32, 32. Орбитальное, или азимутальное квантовое число может принимать значения  $l = 0, 1, 2, 3, 4, \dots, (n-1)$ . Оно определяет размещение электронов в каждой оболочке по уровням, обозначаемым буквами  $s$  ( $l = 0$ ),  $p$  ( $l = 1$ ),  $d$  ( $l = 2$ ),  $f$  ( $l = 3$ ), ... Емкость уровней определяется выра-

жением  $N_l = 2(2l + 1)$ . Если  $l = 0, 1, 2, 3, \dots$ , числа электронов на уровнях  $N_l = 2, 6, 10, 14, \dots$ , что отвечает конфигурациям  $s^2, p^6, d^{10}, f^{14}$ . Магн. квантовое число  $m_l$  определяет ориентацию орбитали и проекцию магн. момента электрона на направление внешнего слабого магн. поля. При данном  $l$  оно принимает все отрицательные и положительные целочисленные значения  $l$ , включая 0, т. е.  $2l + 1$  значений из условия  $-l \leq m_l \leq l$ . Число  $m_l$  отвечает условию простейшего квантования и определяет ориентацию данной орбитали в пространстве. Спиновое число  $m_s$  определяет два возможных антипараллельных направления собственной оси вращения электрона и может принимать два значения:  $\pm 1/2$ . Заполнение электронных оболочек свободных атомов подчиняется принципу минимума энергии и принципу В. Паули, по которому в атоме не может быть электронов с одинаковыми значениями четырех квантовых чисел. Кроме того, по правилам Гунда, наименьшим энергиям отвечает заполнение конфигураций  $s^2, p^6, d^{10}, f^{14}$  сначала наполовину незаполненными электронами до конфигураций  $s^1, p^3, d^5, f^7$ , а затем уже полностью электронами с антипараллельными спинами. При последовательном возрастании заряда ядра  $z$  периодически изменяется число электронов на внешних заполняющихся оболочках, что позволяет однозначно разместить все элементы по группам. Водород и гелий, у которых заполняется первая оболочка ( $1s^2$ ), относятся соответственно к I группе (II —  $1s^1$ ) и ко II группе. Однако гелий с заполненной оболочкой  $1s^2$  правильнее отнести к подгруппе инертных газов (VIII группе), а водород проявляет стремление к захвату одного электрона и поэтому может быть отнесен к подгруппе галогенов (VII группе), у которых также не хватает одного электрона до заполненной оболочки инертных газов. Сумма электронов на внешней заполняющейся оболочке  $s^2p^6$  ( $\Sigma s, p$ ) определяет принадлежность остальных элементов главных подгрупп к определенной группе. Поэтому щелочные металлы ( $s^1$ ) относятся к I группе, щелочноземельные металлы ( $s^2$ ) —

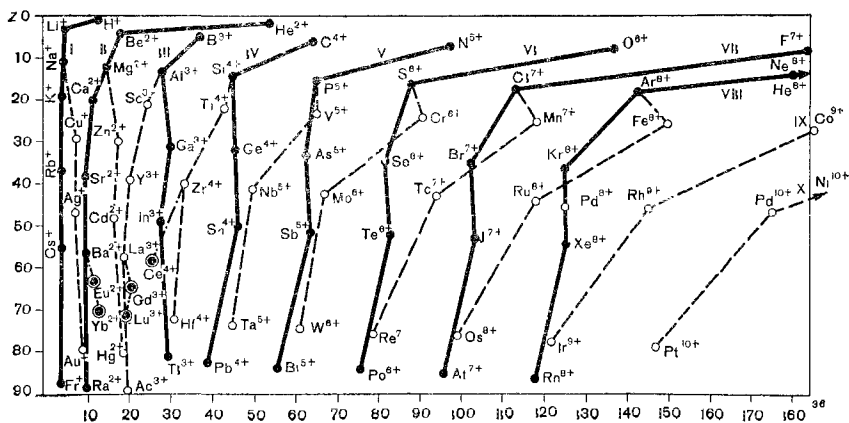
к II, элементы подгруппы бора ( $s^2p^1$ ) — к III, аналоги углерода ( $s^2p^2$ ) — к IV, азота ( $s^2p^3$ ) — к V, кислорода ( $s^2p^4$ ) — к VI, галогены ( $s^2p^5$ ) — к VII и благородные газы ( $s^2p^6$ ) — к VIII группе. Сумма электронов на внешних заполняющихся  $d$ - и  $s$ -оболочках ( $\Sigma d, s$ ) определяет размещение по группам  $d$ -переходных металлов. Емкость  $d$ -оболочек — 10 электронов. Элементы подгруппы меди ( $d^{10}s^1$ ) образуют I группу, цинка ( $d^{10}s^2$ ) — II, скандия ( $d^1s^2$ ) — III, титана ( $d^2s^2$ ) — IV, ванадия ( $d^3s^2$ ) — V, хрома ( $d^5s^1$  или  $d^4s^2$ ) — VI, марганца ( $d^5s^2$ ) — VII, железа ( $d^6s^2$ ) — VIII, кобальта ( $d^7s^2$ ) — IX и никеля ( $d^8s^2$ ) — X группу. Однако элементы подгруппы кобальта и никеля не проявляют таких высоких степеней окисления, и их обычно причисляют к VIII группе. Точно так же сумма потенциально валентных электронов на заполняющихся  $f$ -,  $d$ -,  $s$ -оболочках лантаноидов и актиноидов ( $\Sigma f, d, s$ ) определяет их размещение по группам (см. вклейку). Действительно, церий ( $f^2s^2$ ) имеет четыре валентных электрона и должен занимать место в IV группе, празеодим ( $f^3s^2$ ) — в V, неодим ( $f^4s^2$ ) — в VI, прометий ( $f^5s^2$ ) — в VII, самарий ( $f^6s^2$ ) — в VIII, европий с устойчивой, согласно правилу Гунда, наполовину заполненной  $f^7$ -оболочкой ( $f^7s^2$ ) — во II, гадолиний ( $f^7d^1s^2$ ) — в III группе и т. д. до тулия ( $f^{7+6}s^2$ ) — в VIII, иттербия ( $f^{14}s^2$ ) — во II и лютеция ( $f^{14}d^1s^2$ ) — в III группе. Столь же строго по числу электронов на заполняющихся  $5f$ -,  $6d$ -,  $7s$ -оболочках могут быть размещены по группам и все актиноиды. Однако обычно  $f$ -элементы семейства лантаноидов и актиноидов рассматривают как исключение из этого правила и размещают в побочной подгруппе III группы, в двух строках. Элементы с заполняющимися оболочками  $s^2p^6$  образуют главные подгруппы, заполнение  $d^{10}$ -оболочек отвечает подгруппам  $d$ -переходных металлов, а заполнение  $f$ -оболочек у лантаноидов и актиноидов — подгруппам  $f$ -переходных металлов. Расположение всех элементов по группам в соответствии с числом потенциально валентных электронов на заполняющихся оболочках, как правило, отвечает их высшим степеням окисления, отражаемым  $\phi$ -лами выс-

ших окислов и фторидов. У элементов, расположенных с левой стороны П. с. э., в атомах к-рых сверх заполненных  $d^{10}$ -оболочек появляются первые внешние валентные электроны, в хим. связи могут участвовать и относительно слабо связанные электроны заполненных  $d$ -оболочек. Вследствие этого элементы I группы — медь, серебро и золото ( $d^{10}s^1$ ), кроме степени окисления + 1 (серебро), проявляют состояния окисления + 2 (медь), + 3 (золото) и более высокие до + 5 (золото). С правой стороны П. с. э. у элементов с валентными оболочками, близкими к заполнению, высшие степени окисления, отвечающие номеру группы и полному числу потенциально валентных электронов, вследствие усиления связи электронов не достигаются. Неизвестны пока высшие степени окисления, отвечающие номеру группы, для кислорода, фтора, неона, аргона, криптона, радона, железа, элементов подгруппы кобальта и никеля, нек-рых лантаноидов и актиноидов. Короткая (менделеевская) форма П. с. э., где в группы собраны все  $s$ -,  $p$ -,  $d$ -,  $f$ -элементы разных подгрупп с одинаковым числом валентных электронов, наиболее удобна для выявления сходства и различий хим. и физ.-хим. св-в элементов. В этой таблице приведена осн. хим. информация об элементах: название, символ, атомный номер, атомная масса (по данным на 1973), строение валентной и подвалентной оболочек. Таблицу завершают элементы 105 (нильсборий), 106 (экавольфрам) и 107 (экарений), не получившие пока общепринятых названий. Развернутая форма П. с. э. удобна для выявления закономерностей расположения кристаллических структур и физ. характеристик элементов, их сплавов и соединений. Валентные электроны в металлах коллективизированы, образуя электронный газ. На структуру влияют внешние оболочки атомных остовов и распределение валентных электронов по зонам. В развернутой форме П. с. э. указаны температурные области существования различных кристаллических форм элементов в масштабе абс. т-р,

т-ры фазовых переходов, атомный радиус, число коллективизированных электронов, теплота испарения и плотность. Справа от I группы (щелочные металлы) к VI группе (хром, молибден, вольфрам) простирается область объемноцентрированных кубических структур. У щелочноземельных металлов в связи с увеличением количества электронов в сферически симметричной  $s$ -зоне наблюдается стабилизация плотных гексагональных или кубических низкотемпературных модификаций. Затем от III к VI группе (от скандия к хрому) по мере заполнения зоны  $d^4$  ( $e_g$ ) четырьмя электронами, движущимися вдоль объемных диагоналей куба, стабилизируется объемноцентрированная кубическая структура. Далее вправо благодаря заполнению  $d^6$  ( $t_{2g}$ )-зоны и сферондизации остова наблюдается переход к плотным гексагональным (технеций, рений, рутений, осмий), а затем к плотным кубическим (бета-кобальт, никель, медь и их аналоги) структурам. Еще правее располагаются металлы с неполностью коллективизированными внешними электронами (алюминий, галлий, индий, свинец), сохраняющие основную  $s^2$ -оболочку, полуметаллические элементы (сурьма, висмут, полоний) и ковалентные кристаллы III—VII групп. Инертные газы с заполненными  $s^2p^6$ -зонами имеют в кристаллическом состоя-

нии границентрированные кубические структуры и мол. тип связи. Особое значение для строения и св-в металлов, сплавов и соединений имеют различия характеристик элементов-аналогов, обусловленные различиями подвалентных оболочек при идентичности внешних валентных. Характерны изменения потенциальных потенциалов, обусловленные различиями подвалентных оболочек, в разной степени экранирующих заряд ядра и вызывающих немонотонные изменения энергии связи валентных электронов элементов-аналогов с атомными остатками (рис. ). Такие же немонотонные отклонения характерны для электроотрицательностей и атомных радиусов элементов-аналогов при движении сверху вниз, т. е. при возрастании атомного номера. Эти закономерные сдвиги приводят к ответвлению от элементов главных подгрупп подгрупп  $d$ - и  $f$ -переходных металлов, а также определяют взаимное расположение подгрупп в каждой группе периодической системы. Наконец, различия внутренних оболочек при идентичности внешних объясняют немонотонные отклонения физ.-хим. св-в и характеристик элементов-аналогов и их соединений при движении от легких аналогов к тяжелым, напр. от бора к таллию, от углерода к свинцу, от меди к золоту, от ванадия и хрома к танталу и

Вторичная периодичность потенциальных элементов-аналогов вследствие различного строения их внутренних электронных оболочек.



полярному и т. д. Особо резкие различия наблюдаются при переходе от самых легких элементов (лития, бериллия, бора, углерода, азота, кислорода, фтора) к их более тяжелым аналогам (натрию, магнию, алюминию, кремнию, фосфору, сере, хлору и др.), а также при переходе от легких 3d-металлов (скандий — никель) к более тяжелым 4d- и 5d-переходным металлам (иттрий — палладий и лантан — платина). Эти сдвиги объясняют диагональный изоморфизм, т. е. близость физ.-хим. характеристик элементов в соединениях соседних групп, напр. лития и магния, бериллия и алюминия, бора и кремния, титана и ниобия, ванадия и молибдена. Сходство внешних электронных оболочек обуславливает близость элементов-аналогов в первом приближении, а различия подвалентных оболочек аналогов определяют их различия, крайне важные для установления структурных, технологических и материаловедческих особенностей элементов и образуемых ими сплавов и соединений.

Лит.: Менделеев Д. И. Основы химии, т. 1. М. — Л., 1947; Менделеев Д. И. Периодический закон. М., 1958; Григорович В. К. Периодический закон Менделеева и электронное строение металлов. М., 1966; Ключевский В. М. Распределение атомных электронов и правило последовательного заполнения ( $n + l$ -групп.). М., 1968; Идмирский И. К. Б. Химическая связь и периодический закон Д. И. Менделеева. «Теоретическая и экспериментальная химия», 1969, т. 5, в. 5; Григорович В. К. Электронное строение и термодинамика сплавов железа. М., 1970; Сто лет периодического закона химических элементов. М., 1971; Григорович В. К. Проблема размещения актиноидов в периодической системе. «Радиохимия», 1974, т. 16, в. 2.

В. К. Григорович.

**ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН МЕНДЕЛЕЕВА** — закон, по которому свойства простых тел, также формы и свойства соединений элементов находятся в периодической зависимости от величин атомных весов элементов. Открыт в 1869 великим русским химиком Д. И. Менделеевым. Всеобщее признание получил после открытия предсказанных Д. И. Менделеевым галлия, скандия и германия. П. з. М. стал фундаментальным законом химии, основой изучения структуры и св-в веществ. Его выражением является *периодическая система элементов*. Развитие физики вскрыло физ. природу периодического закона.

Было показано, что при увеличении положительного заряда ядер атомов, численно выражаемых ат. н. соответствующих элементов, строение внешних электронных оболочек атомов изменяется периодически, что и обуславливает периодическое изменение св-в элементов и их соединений. Современная формулировка П. з. М.: «Электронное строение атомов, кристаллическое строение и свойства элементов, а также молекулярное и кристаллическое строение и свойства соединений находятся в периодической зависимости от величины зарядов ядер или атомных номеров элементов». Изменение числа и энергии электронов, участвующих в межатомных связях, вызывает периодическое изменение характеристик строения элементов и их соединений (атомных объемов и радиусов, плотности, кристаллических структур, строения молекул и т. п.), их физико-химических св-в (потенциалов ионизации, валентных состояний, температур и теплот плавления и испарения и др.). Увеличение общего числа внешних электронов сопровождается повышением энергии их связи с ядром, что вызывает уменьшение числа электронов, принимающих участие в межатомных связях. Поэтому некоторые элементы (напр., железо, кобальт, никель) не проявляют высших положительных валентных состояний, отвечающих номерам групп. У элементов с одним-двумя электронами вне заполненной оболочки в хим. связях могут принимать участие и сравнительно слабо связанные электроны этой оболочки, что ведет к проявлению степеней окисления более высоких, чем номер группы, напр. + 2 у меди и + 3 у золота. Экстремумы на периодических кривых атомных объемов, радиусов, плотностей и др. свойства четко разделяют последовательность элементов на периоды. В ряду лантаноидов вследствие устойчивости 4f<sup>7</sup>-подоболочки отчетливо проявляется двойная периодичность в виде экстремумов, отвечающих двухвалентным европию и иттербию. Эта периодичность накладывается на лантаноидное сжатие остальных трехвалентных лантаноидов. У актиноидов от тория

до берклия перподичность выступает еще более отчетливо. Прогноз Д. И. Менделеева «Будущее не грозит периодическому закону разрушением, но только развитие и подстройки обещает...» подтвердился открытием 15 трансурановых элементов (вплоть до 107 элемента), открытием соединений инертных газов, что привело к перенесению инертных газов из нулевой в VIII группу, и размещением лантаноидов и актиноидов по группам в качестве  $f$ -переходных металлов. Дальнейшее развитие периодического закона связано с проблемой открытия сверхтяжелых элементов, периодичности ядер, использования периодической системы элементов для прогноза неизвестных соединений, оценки их характеристик и т. д.

Лит.: Менделеев Д. И. Основы химии, т. 1—2. М.—Л., 1947; Менделеев Д. И. Периодический закон. М., 1958; Григорович В. К. Периодический закон Менделеева и электронное строение металлов. М., 1966; Сто лет периодического закона химических элементов. М., 1969.

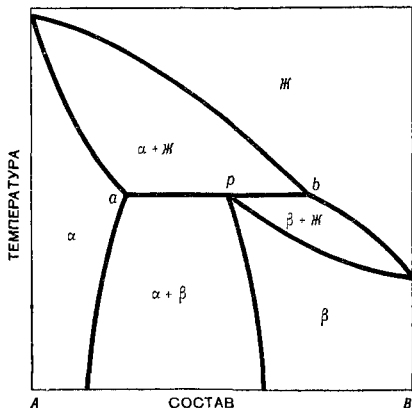
**ПЕРИТЕКТИКА** (от греч.  $\pi\epsilon\rho\iota\tau\epsilon\kappa\tau\iota\kappa\omega$  — расплавляю, разжижаю), перитектическое превращение — реакция образования в двухкомпонентных системах твердой фазы при взаимодействии жидкой с другой твердой фазой. В ходе перитектической реакции жидкая  $Ж_b$  и твердая  $\alpha_a$  фазы при отводе тепла образуют твердую фазу  $\beta_p$  (рис.). Если давление постоянно, эта обратимая реакция протекает изотермически и осуществляется в сплавах, составы к-рых на диаграмме состояния лежат в пределах перитектической горизонтали  $ab$ . В процессе охлаждения расплавов перитектической реакции предшествует выделение из жидкости кристаллов фазы  $\alpha$ . При перитектической т-ре (изотерма  $ab$ ) устанавливается равновесие между жидкостью состава точки  $b$  ( $Ж_b$ ), кристаллами исходной твердой фазы состава точки  $a$  ( $\alpha_a$ ) и кристаллами образующейся твердой фазы состава точки  $p$  ( $\beta_p$ ). Точка  $b$  наз. перитектической. В перитектической реакции твердыми фазами могут быть как первичные твердые растворы, так и

промежуточные фазы с широкой или узкой областью гомогенности. В трехкомпонентной или более сложной системе количество твердых фаз, находящихся в равновесии с жидкой фазой при перитектическом равновесии, равно количеству компонентов системы. В зависимости от количества растворяющихся твердых фаз перитектическое превращение в трехкомпонентных системах может протекать или с образованием двух твердых фаз из жидкой и твердой, или с образованием одной твердой фазы из жидкой и двух твердых. В процессе перитектической кристаллизации твердая фаза  $\beta$  образуется в виде прослоек на границе между исходными жидкой и твердой фазами. Дальнейшее протекание перитектической реакции ограничивается скоростью диффузии компонентов через эти прослойки, что часто обуславливает неравновесные кристаллизацию и структуру таких сплавов. В неравновесной структуре сплава состава точки  $p$ , кроме равновесной фазы  $\beta$ , есть неравновесная фаза  $\alpha$ , а при реакции с промежуточными фазами могут появиться и др. структурные составляющие (напр., *эвтектика*).

Лит.: Штейнберг С. С. Металловедение, т. 1. Свердловск — М., 1952; Петров Д. А. Тройные системы. М., 1953; Бунин К. П., Малиночка Я. Н. Введение в металлографию. М., 1954; Райнз Ф. Диаграммы фазового равновесия в металлургии. Пер. с англ. М., 1960.

**ПЕРИТЕКТОИД** (от греч.  $\pi\epsilon\rho\iota\tau\epsilon\kappa\tau\iota\kappa\omega$  — расплавляю, разжижаю и

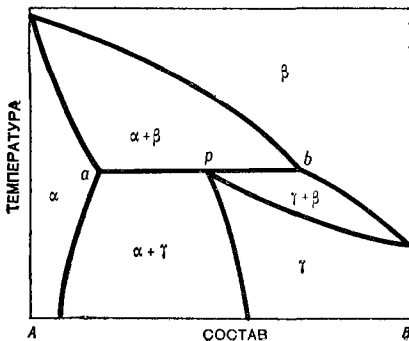
Диаграмма состояния двухкомпонентной системы с перитектикой.





её до — вид), перитектоидное превращение — реакция образования в двухкомпонентных системах твердой фазы при взаимодействии двух других твердых. В ходе перитектоидной реакции твердые фазы  $\alpha_a$  и  $\beta_b$  при отводе тепла образуют твердую фазу  $\gamma_p$  (рис.). Эта обратимая реакция отличается от перитектической (см. *Перитектика*) тем, что в ней вместо жидкой фазы участвует твердая. Если давление постоянно, перитектоидная реакция протекает изотермически и осуществляется в сплавах, составы которых на диаграмме состояния находятся между точками  $a$  и  $b$ . При охлаждении сплавов перитектоидной реакции предшествует выделение из твердого раствора  $\beta$  фазы  $\alpha$ . Когда температура охлаждения достигает температуры перитектоидной горизонтали (изотермы  $ab$ ), устанавливается перитектоидное равновесие, в котором участвуют равновесные фазы  $\alpha_a$ ,  $\beta_b$  и  $\gamma_p$  (индексы  $a$ ,  $b$  и  $p$  указывают на равновесный состав этих фаз). Точка  $b$  наз. перитектоидной. В перитектоидной реакции могут взаимодействовать как первичные твердые растворы, так и промежуточные фазы с широкой или узкой областью гомогенности. В трехкомпонентной системе при постоянном давлении в перитектоидном равновесии находятся четыре твердые фазы, в четырехкомпонентной системе — пять и т. д. Образующаяся фаза  $\gamma$  располагается на границе между зернами фаз  $\alpha$  и  $\beta$  в виде прослоек. Дальнейший ход превращения ограничивается скоростью диффузии

Диаграмма состояния двухкомпонентной системы с перитектоидом.



компонентов через эти прослойки, что обуславливает склонность перитектоидных сплавов к образованию неравновесных структур.

Лит.: Петров Д. А. Тройные системы. М., 1953; Захаров А. М. Диаграммы состояний двойных и тройных систем. М., 1964; Райнз Ф. Диаграммы фазового равновесия в металлургии. Пер. с англ. М., 1960. А. К. Шурин.

**ПЕРЛИТ** (франц. perlite, от perle — жемчуг) — кислое вулканическое водосодержащее стекло с концентрической скорлуповатой (перлитовой) структурой. Состоит из сцементированных между собой шариков, имеющих иногда жемчужный блеск. Образуется вследствие выноса из недр земли природного кислого силикатного магматического расплава, содержащего воду (1—6%) в различных степенях связности. П. наз. также *обсидианы*, *витрофиры*, *пехштейны* и др. вулканические породы, теряющие воду (1—10%) при прокаливании. П. состоит в основном из  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с небольшим примесью  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$  и др., цвет его обычно серый до черного, зеленоватый, красноватый, в шлифе — слегка буроватый; излом раковистый; *твердость* по шкале Мооса 5,5—7,0. В результате нагрева (при температуре размягчения стекла) вода, превращающаяся в пар, вспучивает перлит, увеличивая его объем в пять—семь раз (коэфф. вспучивания) при получении перлитового щебня и в 10—20 раз — при получении перлитового песка. Для производства вспученного П. вулканические водосодержащие стекла измельчают, сортируют, а затем подвергают *обжигу* в шахтных (перлитовый песок) или вращающихся (перлитовые песок и щебень) печах. Перлитовый песок получают также в печах кипящего слоя. Марки песка из вспученного П. приняты для растворов, бетонов и теплоизоляционных засыпок — соответственно объемной массе 100, 150, 200 и 250 кг/м<sup>3</sup>, а для щебня — соответственно объемной массе 300, 400 и 500 кг/м<sup>3</sup> (с прочностью на сжатие соответственно 5, 8 и 13 кгс/см<sup>2</sup>). Вспученный П. используют в качестве заполнителя бетонов (см. *Перлитобетон*), для изготовления стеновых панелей и др. строительных

изделий, как составную часть теплоизоляционных, звукопоглощающих и кровельных материалов, для цементации нефтяных и газовых скважин, как фильтровальный поропор, в качестве высоко- и низкотемпературной изоляции и др. В вспученном состоянии П. служит плавлением — заменителем полевого шпата; на его основе изготавливают бутылочное стекло, а также сорговое стекло некоторых видов. По ГОСТу 10832—64 вспученный П. выпускают в виде порошка крупностью до 1,2 и от 1,2 до 5,0 мм и щебня крупностью 5—40 мм.

Лит.: Каменецкий С. П. Перлиты. Свойства, технология и применение. М., 1963; Горький К. Э. [и др.]. Технология минеральных теплоизоляционных материалов и легких бетонов. М., 1966; Китайцев В. А. Технология теплоизоляционных материалов. М., 1970; Поликовская А. И., Сергеев Н. И., Чернова О. А. Вспученный перлит — заполнитель легких бетонов. М., 1971; Материалы и изделия на основе вспученного перлита. М., 1972.

А. М. Черепанов.

**ПЕРЛИТ** в металлургической терминологии — структурная составляющая сталей и чугунов, представляющая собой эвтектоидную смесь феррита и цементита. На диаграмме состояния железо — углерод соответствует составу точки S. В условиях, близких к равновесным, образуется в результате эвтектоидного (см. Эвтектоид) распада аустенита при медленном охлаждении по реакции  $A_S \rightarrow \Phi + Fe_3C$ , где  $A_S$  — аустенит;  $\Phi$  — феррит;  $Fe_3C$  — цементит. Распад происходит при пост. т-ре (723° С); в процессе гравления шлиф из эвтектоидной стали приобретает вид перламутра. Ведущей фазой при образовании П. является цементит, зародыши к-рого обычно появляются на границах аустенитных зерен. В непосредственной близости от первых цементитных пластинок аустенит обедняется углеродом, вследствие чего появляется слой феррита. При этом содержание углерода в соседних областях аустенита увеличивается и появляется новый цементитный зародыш. Весь углерод (0,8%) П. сосредоточен в цементите, поскольку феррит при комнатной т-ре практически не содержит его. В П. находится 12%

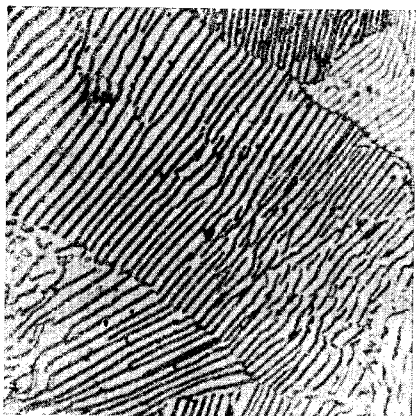
цементита. Различают П. пластинчатый и зернистый. В пластинчатом П. феррит и цементит имеют форму пластинок с межпластинчатым расстоянием 0,5—1 мкм (рис.), в зернистом П. округлые зерна, или глобулы, цементита расположены на фоне зерен феррита. Структура П. в значительной степени зависит от скорости охлаждения: чем выше скорость охлаждения, тем она мельче. Тонкодисперсные разновидности П. — сорбит и троостит. Мех. св-ва П. определяются расстоянием между пластинками: чем оно меньше, тем выше предел прочности и предел текучести и ниже критическая температура хладноломкости (см. Хладостойкость). Твердость перлита, образовавшегося при медленном охлаждении, около 300 кгс/мм<sup>2</sup>. Конструкционные стали со структурой П. хорошо поддаются мех. обработке, отличаются достаточно высокой прочностью и пластичностью.

Лит.: Металловедение и термическая обработка стали. Справочник, т. 1. М., 1961; Гуляев А. П. Металловедение. М., 1966; Лахтин Ю. М., Леонтьева В. П. Металловедение. М., 1972.

М. В. Белоус.

**ПЕРЛИТИЗАЦИЯ** — превращение исходной структуры стали в структуру перлита. Осуществляется нагревом стали до т-ры аустенитизации, выдержкой при этой т-ре и последующим медленным охлаждением (см. также Отжиг). Различают перлитные структуры зернистые (цементит в них находится в форме зерен)

Пластинчатый перлит (светлые полосы — цементит),  $\times 800$ .



пластинок) (цементит в форме пластинок). К образованию зернистого перлита ведут нагрев и малые выдержки при невысокой т-ре, способствующие возникновению хим. и структурной неоднородностей в аустените при всех степенях переохлаждения; к образованию пластинчатого перлита — нагрев и выдержка при высокой т-ре с последующим медленным охлаждением. Структура зернистого перлита обеспечивает хорошую обрабатываемость режущим инструментом и малую склонность к перегреву (см. *Перегрев металла*) при *закалке*. Выбор скорости охлаждения зависит от стойкости аустенита, а следовательно, от хим. состава стали. Чем больше стойкость аустенита в области т-р перлитного превращения, тем медленнее должно быть охлаждение. Практически скорость охлаждения должна быть такова, чтобы аустенит успел превратиться в перлит при малой степени переохлаждения. П. часто осуществляют *изотермическим отжигом*, поскольку легче контролировать т-ру нагрева, чем скорость охлаждения. Применение этого отжига предпочтительно в случае обработки *легированных сталей*, когда есть опасение, что охлаждаемый аустенит может превращаться не в перлитной области. Т-ру изотермической выдержки выбирают близкой к т-ре миним. стойкости переохлажденного аустенита в перлитной области. П. изотермическим отжигом приводит к более однородной структуре, поскольку при изотермической выдержке т-ра по сечению изделия выравнивается и превращение во всем объеме происходит при практически одинаковой степени переохлаждения. Изотермический отжиг используют для обработки поковок и др. заготовок небольших размеров.

Лит.: Кащенко Г. А. Основы металловедения. М.—Л., 1959; Гуляев А. П. Металловедение. М., 1966; Лахтин Ю. М. Металловедение и термическая обработка металлов. М., 1977; Гудермон Э. Специальные стали, т. 1—2. Пер. с нем. М., 1966. Ц. С. Ландо.

**ПЕРЛИТОБЕТОН** — легкий бетон, получаемый в результате затвердевания смеси вяжущего, воды и перлитового заполнителя. Впервые применен в 1959 для изготовления панелей наружных стен жилых зданий. Вяжущим

в П. служит цемент, заполнителем являются вспученные обжигом перлитовые (см. *Перлит*) или близкие к ним вулканические породы (*обсидианы*, *витрофиры*, *пехштейны* и др.). К разновидностям П. относятся *легкие бетоны* на вспученном перлитовом песке и крупном заполнителе из различных пористых материалов: на керамзитовом гравии — *керамзитоперлитобетон*, на *шлаковой пемзе* — *шлакопемзоперлитобетон*, на аглопорите — *аглопоритоперлитобетон*, на природной пемзе — *пемзоперлитобетон*, на природном туфе — *туфоперлитобетон* и др. Различают П.: теплоизоляционный — с объемной массой (в высушенном до пост. массы состоянии) до  $500 \text{ кг/м}^3$  и маркой по прочности на сжатие 10—25; конструктивно-теплоизоляционный — с объемной массой 600—900  $\text{кг/м}^3$  и маркой по прочности на сжатие 35—75; конструктивный — с объемной массой 1000—1600  $\text{кг/м}^3$  и маркой по прочности на сжатие 100—200. Коэфф. теплопроводности П. 0,07—0,23  $\text{ккал/м} \cdot \text{ч} \cdot \text{град}$  (объемная масса соответственно 400—1000  $\text{кг/м}^3$ ). Коэфф. паропроницаемости П. с объемной массой 850—1150  $\text{кг/м}^3$  близок к коэфф. паропроницаемости тяжелых бетонов. Для приготовления П. используют гл. обр. вспученный перлитовый песок предельной крупности 5 мм. Его объемная масса 200, 300  $\text{кг/м}^3$  — для конструктивно-теплоизоляционного бетона и 400, 500  $\text{кг/м}^3$  — для конструктивного. Произ-во перлитового песка осуществляют во вращающихся печах и печах кипящего слоя. Поверхность его зерен желательна оплавленная, содержание пылевидных фракций — не более 15%. Объемная масса щебня для конструктивно-теплоизоляционного бетона 250—400  $\text{кг/м}^3$ , для конструктивного — до 500  $\text{кг/м}^3$ . Произ-во вспученного перлитового щебня осуществляют во вращающихся печах. По структуре П. подразделяют на плотный (слитный) — с полным заполнением межзернистой пустотности крупного заполнителя раствором и поризованный — с поризованным цементным камнем. Изготовление изделий из легких бетонов с

перлитовым заполнителем не отличается от заводского произ-ва изделий и конструкций из бетонов других видов. Цемент и рассортированные пористые заполнители поступают вначале в бетоносмесительное отделение, где дозируются: вяжущее — по массе, а заполнители — по объему или по массе с учетом их объемной насыпной массы. Затем составляющие бетонной смеси перемешиваются в бетономешалках принудительного действия. Формируют изделия на виброплощадках с пригрузом, для вызревания изделий используют пропарочные камеры. Наиболее широкое применение П. находит в жилищно-гражданском строительстве — для изготовления панелей паружных стен и др. частей зданий и сооружений. В пром. строительстве П. применяют (в виде однослойных самонесущих панелей наружных стен и двухслойных панелей с перлитобетонным утеплением) гл. обр. для возведения стен отапливаемых производственных зданий (табл.).

Наиболее широкое распространение получил керамзитоперлитобетон. Введение керамзита повышает прочность и уменьшает усадку. Использование же вспученного перлитового песка в сочетании с различными

крупными пористыми заполнителями снижает (на 100—300 кг/м³) объемную массу бетона (по сравнению с обычным легким бетоном), улучшает (на 10—25%) его теплотехнические показатели, дает возможность исключить дополнительные операции дробления крупного пористого заполнителя и т. д. В стеновых панелях керамзитоперлитобетон служит конструктивно-теплоизоляционным материалом. Керамзитоперлитобетон марки 35 предназначен для неармированных элементов марок 50 и 75 — для несущих и самонесущих панелей жилых зданий высотой до девяти этажей, марок 35—50 — для навесных панелей жилых зданий независимо от этажности. Керамзитобетон марок 75—100 применяют для навесных панелей пром. зданий при шаге колонн до 12 м, марок 100—150 — для несущих панелей нижних этажей зданий высотой девять этажей и более. Разновидностью легкого бетона на различных крупных пористых заполнителях (керамзите, шлаковой пемзе и др.) и вспученном перлитовом песке является бетон с поризованными воздухововлекающими добавками и цементным камнем. Поризованный керамзитоперлитовый бетон отличается плотной структурой и слабой проницаемостью для жидкостей и газов, хорошо защищает арматуру от коррозии. Его применение позволяет

Расчетные характеристики перлитобетона

Вид напряженного состояния	Расчетное сопротивление, кгс/см²					
	при проектной марке					
	35	50	75	100	150	200
	при объемной массе в высушенном состоянии, кг/м³					
	700	800	900	1000	1200	1600
	при начальном модуле упругости, кгс/см²					
	30 000	45 000	55 000	70 000	85 000	100 000
Сжатие осевое (призмента прочность)	14	20	30	44	65	80
	12,5	18	27	40	60	70
	17,5	25	37	55	80	100
Сжатие при изгибе	16	22	33	50	70	90
	1,4	1,6	2,2	2,7	3,5	4,5
Растяжение осевое	1,2	1,5	1,9	2,4	3,1	3,9

Примечания: 1. В числителе даны показатели для железобетонных конструкций, в знаменателе — для бетонных. 2. Все расчетные характеристики приведены для перлитобетона на перлитовом песке.

снизить массу стеновых панелей и их производственную влажность путем резкого снижения расхода мелкого заполнителя при одностадийности приготовления смеси.

Лит.: Использование новых легких материалов и отходов производства в строительстве. М., 1972; Справочник по производству теплозвукоизоляционных материалов. М., 1975. А. В. Жуков.

**ПЕРМАЛЛОЙ** [англ. permalloy, от perm(eability) — проницаемость и alloу — сплав] — магнитно-мягкий прецизионный сплав на никелевой основе с высокой магнитной проницаемостью. В пром. масштабах применяется с 20-х гг. 20 в. Представляет собой сплав никеля и железа, легированный кремнием, марганцем, хромом и молибденом с примесями углерода, фосфора и серы (табл. 1). Магн. св-ва П. (табл. 2) зависят от хим. состава, способа выплавки, видов термообработки и формы изделий, физ. св-ва — от содержания легирующих элементов. Различают П. первого класса (с нормальными магн. св-вами), второго (с повышен-

ными) и третьего (с высокими магн. св-вами). Сплав третьего класса наз. *супермаллоем*. Сплавы первого класса получают открытой плавкой, второго — плавкой в вакуумных печах или отбором по показателям св-в, третьего класса — вакуумно-индукционным, электронпучковым, плазменным, электрошлаковым и вакуумно-дуговым перепадами. Полуфабрикаты из П. изготавливают в виде холоднокатаных лент толщиной 2,5—0,00015 мм, холодно- и горячекатаных листов толщиной 3—32 мм, холодноотянутой проволоки диаметром 0,5—5 мм и горячекатаных и кованых прутков диаметром 8—100 мм. Их термообработку ведут, как правило, в вакууме или в среде водорода. Для повышения магн. проницаемости и понижения коэрцитивной силы прибегают к резкому охлаждению (30—80 град/сек) с т-ры 600°С. Из П. изготавливают сердечники мало-

Таблица 1. Химический состав пермаллоев

Марка сплава	Содержание элементов, %									
	Ni	Si	Mn	Cr	Mo	Cu	C	P	S	Fe
45Н	45,0—46,5	0,15—0,30	0,6—1,10	—	—	Не более 0,2	Не более 0,03	0,02	0,02	Остальное
50Н	49,0—50,5	0,15—0,30	0,3—0,6	—	—	То же	0,03	0,02	0,02	»
50НХС	49,5—51,0	1,10—1,40	0,6—1,10	3,8—4,2	—	»	0,03	0,02	0,02	»
68НМ	67,0—69,0	Не более 0,3	0,4—0,8	—	1,5—2,5	—	0,03	0,02	0,02	»
79НМ	78,5—80,0	0,30—0,50	0,6—1,10	—	3,8—4,1	Не более 0,2	0,03	0,02	0,02	»
79НЗМ	78,5—80,0	0,15—0,30	0,3—0,6	—	3,0—3,4	—	0,03	0,02	0,02	»
80НХС	79,0—81,5	1,1—1,5	0,6—1,10	2,6—3,0	—	Не более 0,2	0,03	0,02	0,02	»

Таблица 2. Свойства пермаллоев

Марка сплава	$D$ , г/см <sup>3</sup>	$\rho$ , Ом·мм <sup>2</sup> /м	$\lambda_s \cdot 10^6$	$\mu_m$ , гс/с	$H_C$ , э	$\sigma_B$ , кгс/мм <sup>2</sup>	$\sigma_T$ , кгс/мм <sup>2</sup>	$E$ , кгс/мм <sup>2</sup>	$\delta$ , %	НВ
45Н	8,2	0,54	25	16 000—25 000	0,2—0,4	75/—	75/—	20 000	3/—	170/130
50Н	8,2	0,45	25	20 000—45 000	0,12—0,3	80/45	70/15	16 000	3/35	170/130
50НХС	8,2	0,90	—	15 000—30 000	0,1—0,7	90/50	85/15	—	2/40	190/125
68НМ	8,4	0,45	—	100 000—600 000	0,03—0,1	95/55	—/15	—	3/50	230/120
79НМ	8,6	0,55	2	30 000—220 000	0,012—0,1	150/50	100/15	21 000	3/50	210/120
79НЗМ	8,6	0,50	2	—	—	105/50	100/15	21 000	3/50	210/120
80НХС	8,5	0,62	—	30 000—200 000	0,012—0,1	95/55	90/15	—	4/40	240/130

габаритных силовых трансформаторов, дроссели, магн. экраны и усилители, бесконтактные реле и др. детали для аппаратуры связи. Хим. состав П. регламентирует ГОСТ 10994—74.

Лит.: Прецизионные сплавы. Справочник. М., 1974. Хвойка И. Цветные металлы и сплавы. Пер. с чеш. М., 1973.

А. П. Крылов.

**ПЕРМЕНДИОР** [англ. permendur, от perm(eability) — проницаемость и endur(able) — длительный] — магнитно-мягкий сплав на основе системы железо — кобальт; один из *магнитно-мягких материалов*. Разработан в США в конце 30-х гг. 20 в. В СССР выпускают П. марок 49К2Ф (48—49,5% Со; 1,7—2% V; остальное — железо) и 49КФ (49—51% Со; 1,5—2% V; остальное — железо) в нескольких модификациях. Среди магнитно-мягких сплавов П. отличается самой высокой индукцией магн. насыщения (до 24 000 гс), значительной магнитострикцией — (60—100)  $10^{-6}$  и высокой т-рой перехода в ферромагнитное состояние (950—980° С) (см. *Кюри точка*). Для сплава характерна слабая зависимость индукции магн. насыщения от т-ры в интервале т-р 20 ÷ 600° С. Его высокая начальная *магнитная проницаемость* (700—1000 гс/э) сохраняется в значительном интервале полей (до 2 э). Уд. *электрическое сопротивление* 0,4 ом·мм<sup>2</sup>/м. Предел прочности сплава на растяжение 50 и 120 кгс/мм<sup>2</sup>, *HRB* = 90 и *HRC* = 35 (соответственно после *отжига* и холодной прокатки), плотность 8,15 г/см<sup>3</sup>. Уровень его магн. св-в зависит от качества исходных материалов, способа выплавки и условий окончательной термической обработки (отжига в вакууме с остаточным давлением не более  $10^{-4}$  мм рт. ст., осуществляемого после мех. обработки изделий). После такой обработки в результате замедленного охлаждения сплав имеет низкие пластические свойства (удлинение менее 1%). В горячем состоянии сплав достаточно пластичен. Ковку и горячую прокатку выполняют в интервале т-р 1180—900° С. После горячей прокатки прибегают к *закалке* с т-ры 930° в воде,

в результате которой пластичность повышается до уровня, необходимого для холодной прокатки. Полуфабрикаты из сплава изготавливают в виде поковок, прутков, полос, холоднокатаных лент и листов, проволоки и плетеной ленты. Самыми высокими магн. св-вами обладает сплав супермендиор (марка 49К2ФА), выплавляемый из особо чистых шихтовых материалов в вакуумных индукционных печах и подвергающийся окончательной термической обработке в вакууме с охлаждением в магн. поле. П. применяется для изготовления магнитопроводов, электромагнитов, роторов и статоров электр. машин, полюсных накопечников, магн. лент электронных микроскопов, трансформаторов с высокой уд. мощностью, телефонных мембран и магнитоупругих датчиков. Его используют в магн. системах, эксплуатируемых при высокой т-ре, в линиях задержки, искровых камерах, ультразвуковых приборах. Лит.: Прецизионные сплавы. Справочник. М., 1974.

Г. В. Пшеченкова.

**ПЕРМИНВАР** [англ. perm-invar, от perm(eability) — проницаемость и invar(iable) — неизменный] — магнитно-мягкие сплавы, отличающиеся постоянством *магнитной проницаемости*. Разработаны (1921) в США. К П. относятся железоникелькобальтовые и железоникелевые сплавы с добавками молибдена и хрома (табл.). Для них характерны низкая остаточная индукция и стабильность св-в при изменении т-ры и воздействии магн. полей. Постоянство магн. проницаемости в сплавах сохраняется в магн. полях ниже 4—12 э. *Коэрцитивная сила* сплавов ~ 0,5 э. Температурный коэфф. проницаемости в интервале т-р от — 60 до + 60° С составляет (4—6)  $10^{-4}$  град<sup>-1</sup>. Постоянства магн. проницаемости и необходимого уровня др. свойств сплавов добиваются *отжигом* при т-ре 900—1100° С с выдержкой 2—3 ч в вакууме или водороде и охлаждением со скоростью 100—200 град/ч. Вторая стадия — отжиг в вакууме при т-ре 550—650° С с выдержкой 0,5—1 ч в поперечном магн. поле при охлаждении до т-ры 350° С со скоростью 30—40 град/ч и далее не более 400 град/ч без поля. Полуфабрикаты из П. выпускают в виде холоднокатаной ленты толщиной 0,05—0,2 и шириной

70—100 мм. П. представляют в индукционных открытых или вакуумных печах. Слитки подвергают ковке, горячей или холодной прокатке. Сплавы используют для изготовления сердечников магн. усилителей и широкополосных трансформаторов, катушек постоянной индуктивности, коммутирующих дросселей, элементов вычислительных машин, радиоаппаратуры и пр. Регламентируют магн. св-ва сплавов ЧМТУ/ЦНИИЧМ — 1455—67; 1459—67; 1072—64; 968—63; 1346—65; ТУ/А—7845—№ 90—67. См. также *Магнитно-мягкие материалы*.

Лит.: Прецизионные сплавы. Справочник. М., 1974. А. И. Захаров.

**ПЕРОВСКИЙТ** (по имени рус. исследователя Л. А. Перовского),  $\text{CaTiO}_3$  — минерал класса *окислов*. Разности в *к ю п и т* — перовскит цериевый; *д и з а н а л и т* — перовскит, содержащий до 26% Nb. К группе П. относятся: *лопарит* —  $(\text{Na}, \text{Ce}, \text{Ca}) \text{TiO}_3$ ; *ниоболопарит* —  $(\text{Na}, \text{Ce}) (\text{Ti}, \text{Nb}) (\text{O}, \text{OH})_3$ ; *луешиг* —  $\text{NaNbO}_3$ ; *латрапиг* —  $(\text{Ca}, \text{Na}) (\text{Nb}, \text{Ti}, \text{Fe}) \text{O}_3$ ; *улигит* —  $\text{Ca} (\text{Ti}, \text{Al}, \text{Zr})_3 \text{O}_6$ . Хим. состав (%):  $\text{CaO}$  — 41,1;  $\text{TiO}_2$  — 58,9. Примеси: натрий, редкоземельные элементы, железо, тантал, ниобий, цирконий, уран и др. Структура координационная, сингония моноклинная (?), (псевдокубический). Кристаллы кубического, октаэдрического, реже — ромбододекаэдрического габитуса. Некоторые кристаллы уплощены по псев-

докубу или псевдооктаэдру. Грани куба часто покрыты штриховкой. Нередко кристаллы представляют собой сложные двойники по (101) и (121). Спайность несовершенная по (001), отдельность по (111) (см. *Спайность минералов*). Плотность 3,95—4,04 г/см<sup>3</sup> (при замещении кальция на редкоземельные элементы и титана на ниобий плотность возрастает до 4,4 г/см<sup>3</sup>). Твердость 5,5. Цвет красновато-бурый, оранжево-желтый, бледно-желтый, черный, серовато-черный; в шлифах от темно-бурого до бесцветного (см. *Цвет минералов*). Черта белая или серая с буроватым оттенком. Блеск алмазный до полуметаллического (см. *Блеск минералов*). Излом неровный до неясно раковистого (см. *Излом минералов*). Светлые разности прозрачны, темные просвечивают в тонких осколках. Изотропный или слабо двупреломляет;  $2V \approx 90^\circ$ ,  $n = 2,29-2,38$ . Плеохроизм слабый, абсорбция  $N_g > N_p$ . Двупреломление до 0,017, уменьшается при замещении кальция на редкоземельные элементы и стронций. Характерный минерал ультраосновных и щелочных пород, бедосыщенных кремнеземом и обогащенных кальцием и титаном. Образуется также в метаморфических породах. Встречается во мн. алмазонасных кимберлитовых трубках и брекчиях. Легко синтезируется: из расплава,

#### Химический состав и магнитные свойства перминваров

Марка сплава	Содержание элементов, %					$\mu_a$ , гс/э	$\frac{\mu_{\text{макс}}}{\mu_a}$ , не более	Отношение остаточной индукции к индукции в поле 10 э, не более
	Ni	Co	Mo	Cr	Fe			
47НН	47	23	—	—	Остальное	900	1,15	0,05
47ННХ	47	22	—	2	»	1500	1,20	0,05
64Н	64	—	—	—	»	2000	1,20	0,07
68НМ	68	—	2	—	»	2750	1,10	0,05
40ННМПЛ	40	25	4	—	»	1800	1,15	0,05

Примечание: 1. В сплавах содержатся примеси: 0,15—0,30% Si; 0,3—0,6% Mn; < 0,03% C; ≤ 0,02% S; ≤ 0,02% P. 2. Магнитные свойства приведены для постоянного магнитного поля.

содержащего карбонат кальция, двуокись титана и карбонаты щелочей; в системе  $\text{CaO} - \text{TiO}_2$ ; из смеси двуокиси титана с карбонатом кальция при высокой т-ре. П. используют в произ-ве *керамических материалов, огнеупорных материалов, вяжущих материалов*. П. и др. соединения с его структурой отличаются сегнетоэлектрическими, антисегнетоэлектрическими и магнитными св-вами (ферро- и антиферромагнетики); их применяют в радиотехнике для создания нелинейных элементов, входящих в состав различных схем (усилителей, стабилизаторов частоты и преобразователей электр. сигналов, схем регулирования).

*Лит.:* Минералы. Справочник, т. 2, в. 3 М., 1967; Лазаренко Е. К. Курс минералогии. М., 1974; Дир У. А., Хауи Р. А., Зусман Дж. Породообразующие минералы, т. 5. Пер. с англ. М., 1966; Уэрт Ч., Томсон Р. Физика твердого тела. Пер. с англ. М., 1969.

Л. И. Горючак

**ПЕСОК** п р и р о д н ы й — мелко-обломочная сыпучая рыхлая горная порода, состоящая преим. из мелких зерен кварца. В зависимости от *гранулометрического состава* П. подразделяют на грубо-, крупно-, средне- и мелкозернистый с размером зерен соответственно 1—3; 0,5—1,0; 0,25—0,5 и 0,1—0,25 мм. П., состоящий более чем на 60% из зерен фракции 0,05—0,1 мм, паз. тонкозернистым. Если в П. содержится менее 60% той или иной фракции, он наз. разнозернистым. Монофракционным называют П., состоящий гл. обр. из зерен одинакового размера (т. н. хорошая сортировка). По содержанию минералов в П. выделяют главную составную часть (более 10%), второстепенную (от 1—3 до 10%) и аксессуарную (менее 1—3%). В зависимости от вида главной составной части различают П. кварцевый (90% кварца), полевошпатово-кварцевый (70—90% кварца и 10—20% *полевого шпата*), кварцево-полевошпатовый (60—70% кварца и свыше 20% полевого шпата), кварцево-слюдистый (свыше 60% кварца и до 10% *слюды*), глауконито-кварцевый (см. *Глауконит*) и др. Чистый кварцевый П. характеризуется весьма высоким содержанием *двуокиси кремния* (до 99,8%) и небольшим ко-

личеством др. окислов. В зависимости от условий образования П. бывает прибрежный, донный (морской и озерный), речной, флювиогляциальный (ледниковый), эоловый (перенесенный ветром) и элювиальный (образующийся при разрушении кристаллических горных пород). Прибрежный и флювиогляциальный пески состоят из хорошо окатанных зерен примерно одинакового размера, иногда обладающих полированной поверхностью. Донный и речной пески более мелкозернисты, с угловатыми зернами; часто содержат примеси глинистых минералов. У эолового П. зерна округлые, часто раздробленные, с матовой поверхностью (сортировка хуже, чем у песков др. видов). Зерна элювиального П. остроугольные, он содержит большое количество примесей полевого шпата, глинистых частиц и известковых минералов. Цвет П. определяется в основном составом пленки, покрывающей зерна. Пленка из гидроокиси железа придает розоватый или буроватый оттенок, глауконитовая пленка — зеленоватый. *Плотность* П. 1,37—2,19 г/см<sup>3</sup>, *объемная масса* 1,5 ÷ 1,7 г/см<sup>3</sup>, *пористость* 4—55%, *коэфф. проницаемости*, определяющий св-ва песка по отношению к жидкостям и газам (см. также *Проницаемость материалов*), 0,001 ÷ 400 *миллидарси*, *коэфф. фильтрации*, определяющий св-во песка по отношению к воде, 1 ÷ 50 *мл/сут*. При добыче с помощью землесосных снарядов происходит частичное отмывание П. от загрязнений и глинистых примесей. Если используют другие способы добычи, П. отмывают дополнительно. Сортируют П. на виброгрохотах или в механических барабанах. Чтобы очистить П. от вредных примесей, его обогащают, стремясь удалить гл. обр. соединения железа. Магнитные соединения удаляют магн. сепарацией, немагн. — флотацией или обработкой на концентрационных столах. Для удаления соединений железа, обволакивающих зерна плотной пленкой, П. оттирают, промывают или обрабатывают хим. реагентами (щавелевокислым натрием, раствором щавелевой к-ты, разбавленным раствором соляной к-ты). Различают П. массового использования и узкого назначения. П. м а с с о в о г о и с п о л ь з о -



полнителя для бетонов и бетонных растворов (размер частиц до 5 мм, содержание слюды не более  $0,5 \div 2\%$ , зерна угловатые с шероховатой поверхностью); для штукатурки и кладки (содержание солей серной и серпистой к-т не более  $2\%$ ); для асфальто- и дегтебетонных смесей (содержание глинистых частиц не более  $2-3\%$ , зерна крупные). Кроме того, этот песок используют: в дорожном строительстве (содержание отмучиваемых примесей не более  $5\%$ ); для произ-ва портландцемента (содержание двуокиси кремния не менее  $90\%$ ); при испытаниях цементов (т. н. нормальный вольский песок, содержащий двуокиси кремния не менее  $98\%$ , глинистых примесей не более  $1\%$ ; потери при прокаливании не более  $0,3\%$ ; зерна округлые, размером  $0,5-0,9$  мм); для произ-ва силикатного кирпича (кварцевый песок, зерна угловатые с шероховатой поверхностью); при произ-ве кровельных рулонных материалов (размер зерна  $0,15 \div 3$  мм, влажность не более  $3\%$ ) и др. П. узкого назначения используют: как формовочный материал (см. Литейные материалы); при произ-ве динасовых огнеупоров (см. Динас); в качестве отошающей добавки, к-рая уменьшает усадку изделий из керамических материалов, фарфора, фаянса, майолики и др. при обжиге (содержание окислов железа не более  $0,2\%$ , двуокиси титана — сотые, окислов кальция и магния — десятые доли процента, каолина —  $1 \div 2\%$ ). Этот песок применяют также при произ-ве стекла; в качестве абразивного материала; для фильтров систем водоснабжения (размер осн. части зерен  $0,6 \div 1$  мм, зерен размером до  $0,25$  мм — не более  $1\%$ , коэфф. неоднородности не более 2, измелчаемость и истираемость после 24-го взбалтывания — соответственно менее 4 и  $0,5\%$ ); при произ-ве спичек, мыла, красок и др.; для изготовления электродов дуговой сварки (содержание двуокиси кремния не менее  $97\%$ ) и т. д. На П. разработаны ГОСТы 8424—72; 4797—69; 6139—70; 379—69; 2138—56; 2189—62; 4417—48. Лит.: Справочное руководство по петрографии осадочных пород, т. 2. Л., 1958; Требования промышленности к качеству минерального сырья. Справочник для гео-

логов, в. 2, 29. М., 1959, 1962; Рухин Л. Б. Основы литологии. Л., 1969.

Н. И. Семенюк.

**ПЕСЧАНИК** — осадочная горная порода, представляющая собой сцементированный песок. Содержит разное количество цемента (гипсового, глинистого, карбонатного, железистого и др.). Синонимы: псаммит, псаммитолит, аренит. П. различают по размеру, составу и содержанию обломков, характеру цементации и условиям образования. П., сложенные преим. зернами одного минерала, наз. мономиктовыми, двух минералов — олигомиктовыми, многих минералов — полимиктовыми. Разновидности мономиктовых кварцевых П.: осадочный кварцит, итаколумит. К олигомиктовым П. относятся: аркозы, полевошпатово-, глауконитово-, слюдисто-кварцевые и др. песчаники. К полимиктовым — граувакки, биокласты, химокласты, туффитовые и вулканитовые песчаники. В минер. составе П. выделяют главные (породообразующие, более  $80\%$  состава), второстепенные ( $1-10\%$ ) и акцессорные ( $0,5-2\%$ ) минералы. По текстурным признакам различают П. однородные (массивные), неоднородные, слоистые и др., по величине зерен — грубозернистые ( $1-2$  мм), крупнозернистые ( $0,5-1$ ), среднезернистые ( $0,25-0,5$ ) и мелкозернистые ( $0,1-0,25$  мм). Плотность  $1,53-2,95$  г/см<sup>3</sup>, объемная масса  $2,0-2,8$  г/см<sup>3</sup>. Цвет зависит от минер. состава и красящих примесей. Наиболее прочны кварцевые П. с кремнистым цементом, менее прочны — П. с глинистым цементом. Хорошо окатанные зерна повышают пористость и проницаемость породы. Пористость П. от 2 до  $40\%$ . Генетические типы П.: морские, речные, дельтовые, русловые, эоловые и др. Генезис П. восстанавливается по текстурно-структурным признакам, составу цемента, степени окатанности и однородности зерен, наличию органических остатков (флоры, фауны). П. широко распространены в природе ( $12-15\%$  всех осадочных пород) и используются для изготовления динаса (П. с кремнистым цементом), в качестве буттового камня и щебенки.

Лит.: Швецов М. С. Петрография осадочных пород. М.—Л., 1948; Справочное руководство по петрографии осадочных пород, т. 2. Л., 1958; Петрография осадочных пород, ч. 1—2. Пер. с англ. М., 1968. М. Б. Рунзи.

**ПЕТРУРГИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ** (от греч. πέτρος — камень и έργον — работа), каменного литья материалы — плавнелитые окисные материалы, синтезируемые из расплавов горных пород, смесей осадочных пород, химических веществ и металлургических шлаков. Пром. произ-во П. м. началось (1921) во Франции. П. м. слагаются из различных минералов (*силкатов, окислов, примесей*) и стеклообразных прослоек, цементирующих кристаллические фазы. В зависимости от материалообразующего минерала П. м. подразделяют на пироксеновые, мелилитовые, муллитовые, корундовые, бадделейто-корундовые и фторфлогопитовые (табл. 1, 2, см. также вклейку между сс. 208—209). Пироксеновые П. м. синтезируют на осно-

ве моноклипных пироксенов: авгита  $(Ca, Na)(Mg, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Ti^{3+}) \times \times [(AlSi)_2O_6]$  и диопсида  $Ca(Mg, Fe)Si_2O_6$ . Эти материалы содержат также кристаллы магнетита и шпинелей. Различают пироксеновые П. м. базальтовые, базальто-горнблендитовые, базальто-доломитовые, диабазовые, горнблендито-песочные, гранито-шлаковые, шлаковые и другие. Мелилитовые П. м., состоящие гл. обр. из мелилита  $Ca_2(Mg, Al)Si_2O_7$ , получают из доменных шлаков. Основой для получения муллитовых П. м. является муллит, корундовых и бадделейто-корундовых П. м. — бадделейт  $ZrO_2$  и корунд. Фторфлогопитовые П. м., содержащие фторфлогопит  $KMg_3(AlSi_3O_{10})F_2$ , синтезируют на основе слюд (см. также Флогопит). В таких материалах могут образовываться, кроме того, кристаллы шпинелей, энстатита  $(MgO \cdot SiO_2)$  и фтортерита. У П. м. различный цвет: у пироксеновых — черный, зеленоватый, светло-желтый и почти белый; у мелилитовых — серо-зеленый; у

Таблица 1. Химический состав петругических материалов

Материалы	Содержание окислов, %								
	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O
Пироксеновые:									
авгитовые	46,2	1,1	14,5	7,3	8,1	9,8	12,1	1,0	0,5
диопсидовые	53,3	0,2	13,5	0,2	1,8	7,4	17,6	2,5	1,5
Мелилитовые	38,5	0,5	13,8	Следы	0,5	7,8	36,1	0,5	0,3
Муллитовые	27,0	Следы	70,0	—	0,5	0,5	0,8	0,5	Следы
Корундовые	2,5	»	97,0	—	—	—	—	—	—
Бадделейто-корундовые	16,0	»	50,4	—	Следы	Следы	Следы	1,2	Следы
Фторфлогопитовые	37,0	0,1	14,0	Следы	»	28,0	1,0	—	8,7

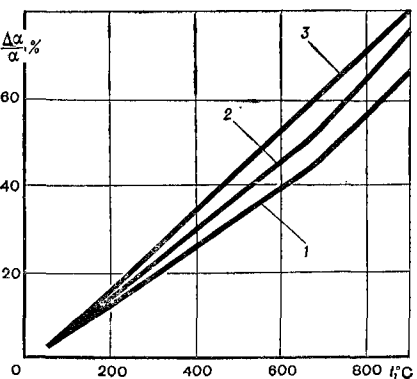
Примечание: Бадделейто-корундовые материалы содержат, кроме того, 32% ZnO.

Таблица 2. Свойства петругических материалов

Материалы	$\sigma_B$ , кгс/см <sup>2</sup>	$\sigma_{сж}$ , кгс/см <sup>2</sup>	$\sigma_{из}$ , кгс/см <sup>2</sup>	$\alpha_H$ , кгс · см/см <sup>2</sup>	$E \cdot 10^6$ , кгс/см <sup>2</sup>	$\mu$
Пироксеновые:						
авгитовые	250	3000	600	2,4	1,0	0,25
диопсидовые	300	4500	650	3,2	1,0	0,24
Мелилитовые	320	5000	700	3,0	1,2	0,28
Фторфлогопитовые	80	600	150	2,2	1,4	0,20

муллитовых — темно-серый; у корундовых, бадделито-корундовых и фторфлогопитовых — светло-серый или светло-желтый. Для П. м. характерны малая открытая *пористость* (до 0,2%) и низкое *водопоглощение* (0,1—0,2%). *Твердость* по Моосу: пироксеновых и мелилитовых — 7 ÷ 7,5; муллитовых, корундовых и бадделито-корундовых — 8 ÷ 9; фторфлогопитовых — 3 ÷ 4. При т-ре 20—600° С и значительном (85—90%) содержании кристаллич. фазы температурный коэфф. линейного расширения П. м.  $(7 \div 10) \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$ ; коэффициент *теплопроводности*  $1,0 \div 1,2 \text{ ккал/м} \cdot \text{ч} \cdot \text{град}$ ; *теплоемкость*  $0,18 \div 0,20 \text{ ккал/кг} \cdot \text{град}$ ; коэфф. *температуропроводности*  $(2,0 \div 2,2) \cdot 10^5 \text{ м}^2/\text{ч}$ . С повышением т-ры величины, характеризующие теплофиз. св-ва П. м., постепенно растут: при т-ре 400° С — на 10—15%, при т-ре 800° С — на 30—70% (рис.). *Термостойкость* пироксеновых П. м. 500 ÷ 700° С, фторфлогопитовых П. м. 700 ÷ 900° С. Пироксеновые П. м. отличаются высокими *коррозионной стойкостью*, *эрозионной стойкостью* (0,03—0,08 г/см<sup>2</sup>), *кислотостойкостью* (98,6—99,8%), *щелочестойкостью* (90%). Муллитовые и бадделито-корундовые П. м. характеризуются высокой работоспособностью в контакте с расплавами стекла, шлаков и металлов при т-ре 1350—1500° С. Фторфлогопитовые

Зависимость линейного расширения пироксеновых петруггических материалов от температуры: 1 — базальто-горнблещитовые материалы; 2 — базальто-доломитовые материалы; 3 — гранито-шлаковые материалы.



П. м. стойки в расплавах алюминия, цинка, сурьмы, *хлоридов* натрия, магния, калия, *карналлита* и др. при т-ре до 800° С. Расплавы для пироксеновых и мелилитовых П. м. получают в пламенных ваино-полочных регенеративных или шахтно-вапных рекуперативных печах непрерывного действия, вагранках, вращающихся пламенных печах периодического действия или в дуговых электр. печах. Муллитовые, корундовые, бадделито-корундовые и фторфлогопитовые П. м. плавят в электродуговых печах с графитовой футеровкой или с водоохлаждаемым корпусом на гарнпсаже. Изделия из П. м. формируют в обычных песочных, оболочковых формах или в формах из металла и электродного графита методами статического или центробежного литья. Охлаждение осуществляют медленно в спец. печах в течение 8—24 ч (пироксеновые, мелилитовые и фторфлогопитовые П. м.) или нескольких суток (другие П. м.). П. м. обрабатывают алмазным инструментом и абразивными кругами; фторфлогопитовые П. м. легко поддаются обработке обычным металлорежущим инструментом. Пироксеновые П. м. используют для защиты от абразивного и хим. агрессивного износа технологического оборудования. Мелилитовые П. м. применяют для изготовления технических и дорожно-строительных деталей. Муллитовые, корундовые и бадделито-корундовые П. м. используют в качестве *огнеупорных материалов* для облицовки бассейнов стекловаренных печей, подп методических печей. Из фторфлогопитовых П. м. отливают фасонные изделия, трубы, плиты, бруски, заготовки. Их также используют для футеровки плавильных печей, изготовления высокотемпературных изоляторов и т. д. Годовой экономический эффект от внедрения 1 т П. м. в среднем составляет 1—5 тыс. руб. на каждую тонну замененного ими металла.

Лит.: Хан Б. Х. [и др.]. Затвердевание и кристаллизации каменного литья. К., 1969; Липовский П. Е., Дорофеев В. А. Основы петруггии. М., 1972; Пеликан А. Плавленные камни. Пер. с чеш. М., 1959.

Б. Х. Хан.

**ПИГМЕНТЫ** — то же, что и минеральные краски.

**ПИРЕКС** (англ. pyrex) — тугоплавкое и термостойкое малощелочное боросиликатное стекло. Запатентовано (1920) в США. Хим. состав П.: 80,5%  $\text{SiO}_2$ , 12,9%  $\text{B}_2\text{O}_3$ , 2,2%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 3,8%  $\text{Na}_2\text{O}$ , 0,4%  $\text{K}_2\text{O}$ , остальное — окислы кальция, магния и мышьяка. П. отличается высокой т-рой ( $820^\circ\text{C}$ ) начала размягчения, стойкостью в эксплуатации до т-ры  $400^\circ\text{C}$ , низким коэфф. линейного термического расширения ( $32 \cdot 10^{-7} \text{ град}^{-1}$  в интервале т-р  $20-300^\circ\text{C}$ ), высокой термостойкостью ( $180^\circ\text{C}$ ), повышенной хим. стойкостью (к воде и к-там) и абразивостойкостью, хорошими диэлектрическими св-вами. Плотность  $2,23 \text{ г/см}^3$ ; показатель преломления 1,474; фотоупругая постоянная (брюстер) 3,65; модуль упругости при т-ре  $0^\circ\text{C}$  составляет  $6500 \text{ кгс/мм}^2$ ; коэфф. Пуассона 0,22; теплоемкость при т-ре  $20^\circ\text{C} - 0,18$ , при т-ре  $300^\circ\text{C} - 0,26 \text{ кал/г.град}$ ; теплопроводность при т-ре  $20^\circ\text{C} - 0,0027$ , при т-ре  $300^\circ\text{C} - 0,0034 \text{ кал/см.сек.град}$ . Диэлектрические потери ( $\text{tg } \delta \cdot 10^4$ ) и относительная диэлектрическая проницаемость при т-ре  $20^\circ\text{C}$  и частоте  $10^3 \text{ гц}$  соответственно 86 и 4,73; при т-ре  $300^\circ\text{C}$  и частоте  $10^6 \text{ гц} - 1500$  и 5,7. П. используют для изготовления термически и химически стойкой аппаратуры (баллонов и реакторов емкостью до 200 л и диаметром до 680 мм, дистилляционных и абсорбционных колонн диаметром до 400 мм, теплообменников, испарителей-концентраторов, ротаметров, насосов, кранов, затворов и др.), трубопроводов (диаметром до 300 мм) для агрессивных сред и горячих жидкостей, химико-лабораторной, столовой и др. посуды. Из П. изготавливают также иллюминаторы, защитные термические экраны и смотровые окна для печей и тепловых агрегатов, водоуказательные стекла паровых котлов (с давлением до 120 ат), термостойкие линзы, преломители и др. детали мощных световых установок, тугоплавкие оболочки и детали мощных ламп, высоковольтные и радиотехнические изоляторы. В электровакуумной технике П. служит переходным

Лит.: Балкар В., Выкоук В. Стекланные трубы и аппараты. Пер. с чеш. М., 1963; Эсте В. Технология электровакуумных материалов, т. 2. Пер. с нем. М.—Л., 1968; Ротус Б. Стекло в электронике. Пер. с чеш. М., 1969.

С. И. Сильвестрович.

**ПИРОГРАФИТ** (от греч. πῦρ — огонь и графит), пиролитический графит — высокоориентированный углеграфитовый материал. Используется с конца 50-х гг. 20 в. Образуется в процессе пиролиза углеродсодержащих веществ, осуществляемого при высоких т-рах ( $1800-2200^\circ\text{C}$ ) с осаждением из газообразной фазы. Характеризуется высокой химической стойкостью, мех. прочностью, резко выраженной анизотропией тепловых и электрических св-в, практически непроницаем для газов и жидкостей. Возможна обработка металлорежущим инструментом. Различают П. марок УПВ-1, УПВ-1Т и УПВ-1ТМ. Наиболее распространен П. марки УПВ-1 (плотность  $2-2,2 \text{ г/см}^3$ ). Его свойства в направлении, параллельном плоскости осаждения: предел прочности на сжатие  $600 \text{ кгс/см}^2$ , на растяжение  $320 \text{ кгс/см}^2$ ; удельное электрическое сопротивление  $6,5 \text{ ом.мм}^2/\text{м}$  (т-ра  $100^\circ\text{C}$ ),  $3,6 \text{ ом.мм}^2/\text{м}$  (т-ра  $2000^\circ\text{C}$ ); удельная теплопроводность  $290 \text{ ккал/м.ч.град}$  (т-ра  $20^\circ\text{C}$ ),  $90 \text{ ккал/м.ч.град}$  (т-ра  $2000^\circ\text{C}$ ); коэфф. термического расширения  $[( - 0,6) \div \div ( - 0,2)] 10^{-6} \text{ град}^{-1}$  (т-ра до  $100^\circ\text{C}$ ),  $[( - 0,6) \div ( - 0,9)] 10^{-6} \text{ град}^{-1}$  (т-ра до  $2000^\circ\text{C}$ ). Свойства в направлении, перпендикулярном плоскости осаждения: предел прочности на сжатие  $3000 \text{ кгс/см}^2$ , на изгиб  $900 \text{ кгс/см}^2$ ; удельное электросопротивление  $5400 \text{ ом.мм}^2/\text{м}$  (т-ра  $100^\circ\text{C}$ ),  $950 \text{ ом.мм}^2/\text{м}$  (т-ра  $2000^\circ\text{C}$ ); удельная теплопроводность  $1,3 \div 2,7 \text{ ккал/м.ч.град}$  (т-ра  $20^\circ\text{C}$ ),  $2,0 \text{ ккал/м.ч.град}$  (т-ра  $2000^\circ\text{C}$ ); коэфф. термического расширения  $(19 \div \div 22) 10^{-6} \text{ град}^{-1}$  (т-ра до  $100^\circ\text{C}$ ),  $(19 \div 26,5) 10^{-6} \text{ град}^{-1}$  (т-ра до  $2000^\circ\text{C}$ ). Свойства П. изменяют дополнительной термической обработкой при т-ре до  $3000^\circ\text{C}$ , а также легированием. Из П. изготавливают различные детали хим. аппаратуры (тепловые экраны, нагреватели и др.). П.

Лит.: Конструкционные углеграфитовые материалы. М., 1964; Свойства конструкционных материалов на основе углерода. Справочник. М., 1975. В. С. Дергунова.

**ПИРОКСЕНЫ** (от греч. πῦρ — огонь и ξένος — чуждый, необычный) — минералы класса *силикатов*. Подразделяются на ромбические и моноклинные (табл.). Общий хим. состав выражается ф-лой  $W_{1-p}(X+Y)_{1+p} \times \times Z_2O_6$ , где W — кальций, натрий; X — магний, двухвалентное железо, марганец, литий; Y — алюминий, трехвалентное железо, хром, титан; Z — кремний, алюминий. У ромбических пироксенов  $p \approx 1$ , у моноклинных  $1 > p > 0$ .

Структура П. цепочечная. Ромбические П. образуют кристаллы ромбопиримидального вида симметрии, моноклинные П. — чаще всего моноклинно-призматического. П. — практически идеальные *твердые растворы*, параметры элементарных ячеек и св-ва в большинстве случаев линейно зависят от состава. Встречаются в виде сплошных зернистых масс и короткостолбчатых кристаллов, реже — в виде удлинённых и даже игольчатых кристаллов (эги-

рин, геденбергит). Столбчатый облик кристаллов обусловлен цепочечным типом структуры. Размеры кристаллов от микроскопических до метровых (у сподумена некоторых месторождений). Обычны простые и полисинтетические двойники по (100), реже (по 001), а также двойники прорастания по (101) и (122). Часто встречаются пластинчатые вроски моноклиновых пироксенов в ромбических и ромбических — в моноклиновых. Такие образования обычно представляют собой продукты распада высокотемпературных твердых растворов. Спайность совершенная по (110), трещинки спайности пересекаются под углом 87—88° (см. *Спайность минералов*). Характерен зеленый цвет разных оттенков, *плеохроизм*  $N_g > N_p$ . Разности, не содержащие железа, обычно бесцветны. Марганецсодержащие сподумены окрашены в розовый цвет (см. *Цвет минералов*). *Твердость* большинства П. 5—6, сподумена 6,5—7. Блеск на гранях кристаллов — стеклянный, у некоторых ромбических П. — с металлоидным отливом (см. *Блеск минералов*).

# **Химический состав пироксенов**

Минерал (идеализированная формула)	Содержание окислов, %								
	Na <sub>2</sub> O	CaO	FeO	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>
<b>Ромбические:</b>									
Энстатит Mg <sub>2</sub> [Si <sub>2</sub> O <sub>6</sub> ]	~0	≤1,5	≤5	32—40	≤1	≤2	~0	~0	56—60
Гиперстен (Mg, Fe) <sub>2</sub> [Si <sub>2</sub> O <sub>6</sub> ]	~0	≤3	17—27	17—24	≤1,5	≤3	~0	~0	50—53
<b>Моноклинные:</b>									
Диопсид CaMg [Si <sub>2</sub> O <sub>6</sub> ]	≤1,5	21—26	≤5	15—18	≤3	≤6	≤5	≤2	50—55
Геденбергит CaFe [Si <sub>2</sub> O <sub>6</sub> ]	~0	20—22	22—23	1—2	≤3	≤2	~0	~0	48—50
Эгирин NaFe <sup>3+</sup> [Si <sub>2</sub> O <sub>6</sub> ]	11—13	≤3	≤4	≤1,5	26—33	≤3	~0	≤1,5	51—53
Жадеит NaAl [Si <sub>2</sub> O <sub>6</sub> ]	13—15	≤3	≤1	≤2	≤3	20—26	~0	~0	58—61
Авгит (Ca, Mg, Fe <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup> , Al, Ti) <sub>2</sub> [(Si, Al) <sub>2</sub> O <sub>6</sub> ]	≤1	7—21	4—12	10—18	≤7	≤7	≤1	≤5	48—53
Сподумен LiAl (Si <sub>2</sub> O <sub>6</sub> )	6—7LiO <sub>2</sub>	—	—	—	—	27—28	—	—	63—65

**Примечание.** Геденбергит часто содержит до 8% MnO.

Показатели преломления: от 1,65 (у энстатита и сподумена) до 1,84 (у эгирипа). Двупреломление у ромбических П. незначительное (0,008—0,018), у большинства моноклинных — около 0,030, возрастающее до 0,060 у эгирипа. Плотность 3,2—3,6, у железистых ромбических П. — до 3,96 г/см<sup>3</sup>. Наиболее тугоплавкие П.: энстатит, испытывающий превращение при т-ре 1100° С и плавящийся incongruently при т-ре 1557° С; диопсид, плавящийся при т-ре 1392° С; сподумен, т-ра плавления которого 1380° С. Наиболее легкоплавки эгирип (988° С) и жадеит (1000—1060° С). П. относятся к важнейшим породообразующим минералам. В магматических основных и ультраосновных горных породах распространены авгит, ромбические пироксены, пиконит (только в эффузивных); в нефелиновых спенитах — эгирин, эгирин-авгит. Ромбические П. и авгит характерны для пород граулитовой фации метаморфизма. Жадеит встречается в породах, метаморфизованных при высоком давлении, сподумен — в литий-пегматитах, кристаллизующихся при давлении 1500 ат и т-ре 220—520° С. П. стойки при норм. давлении, легко кристаллизуются из расплавов и стекол соответствующего состава, образуются в некоторых *керамических материалах* и *металлургических шлаках*. Ферросилит и жадеит синтезированы при высоких давлениях. Энстатит входит в состав некоторых видов керамического сырья. Клиноэпстатит составляет кристаллическую основу электроизоляционных и др. керамических материалов. Природный сподумен — материал для получения лития и его соединений. Сподумен образует литийсодержащие керамические материалы, характеризующиеся нулевым или отрицательным тепловым расширением. Как ювелирные камни используют жадеит, розово-лиловый (кунцит) и изумрудно-зеленый (гинденит) сподумен, маложелезистые ромбические пироксены (энстатит и бронзит), обладающие желтоватой prizmaticheskoy плоскостями спайности.

Лит.: Назаренко В. К. Курс мин.

пирологит. М., 1971; Добрецов П. Л. и др. 1. Пороодообразующие пироксены. М., 1971; Дир У. А., Хауи Р. А., Зусман Дж. Пороодообразующие минералы, т. 2. Пер. с англ. М., 1965. А. А. Вальтер.

**ПИРОЛЮЗИТ** (от греч. πῦρ — огонь и λίθος — камень), MnO<sub>2</sub> — минерал класса *окислов*. Состав (%): Mn — 63,2; O — 36,8. Примеси: железо, магний, кальций, алюминий и др. Структура цепочечная, симметрия тетрагональная, вид симметрии дитетрагонально-дипирамидальный. Встречается в виде сплошных кристаллических и скрытокристаллических масс, имеющих часто вид землистых или сажаистых агрегатов. Характерны оолиты, конкреции, корки, дендриты, почко- и гроздевидные выделения. Наблюдаются также волокнистые, зернистые и лучистые агрегаты. Кристаллы редки, отличаются призматическим габитусом. Иногда встречаются игольчатые кристаллы, вытянутые по оси *c*. Двойники по (301) и (302). В асплифах наблюдается полиспитетическое двойникование. Спайность совершенная по (110) (см. *Спайность минералов*). Плотность (г/см<sup>3</sup>): 5,06 ± 0,02 (кристаллы); 4,4—5,0 (сплошные агрегаты); 5,24 (вычисленная). Хрупок. Твердость 6—6,5 у кристаллов и 1—2 у землистых агрегатов. Цвет в агрегатах от стального-черного до синевато-черного, в кристаллах — стальпо-серый (см. *Цвет минералов*). Черта черная или синевато-черная. Блеск металлический, у землистых агрегатов матовый (см. *Блеск минералов*). Излом неровный (см. *Излом минералов*). Непрозрачен. В полированных шлифах белый или серовато-белый с бурыми или кремовым оттенком. Отражательная способность кристаллического П.:  $R_e = 39,7\%$ ,  $R_o = 29,5\%$ . У скрытокристаллического значительно ниже. П. — широко распространенный марганцевый минерал. Образуется преим. при процессах гипергенеза. Получают его термическим разложением нек-рых солей марганца, окислением солей марганца хлоратом калия или азотной к-той, восстановлением иерманганатов перекисью водорода или щавелевокислым калием. Образуется также из манганита в результате продолжительного нагревания при т-ре 300—400° С на воздухе, при нагревании рамсделита до т-ры

430° С. П. — главнейший минерал марганцевых руд, используемых в черной металлургии (выплавка ферромарганца, марганцовистой стали и зеркального чугуна). Применяют его также при произ-ве сухих батарей, для обесцвечивания стекла, в произ-ве красок, олифы и др.

Лит.: Роде Е. Я. Кислородные соединения марганца. М., 1952; Минералы. Справочник, т. 2, в. 2. М., 1965; Лазаренко Е. К. Курс минералогии. М., 1971; Дэна Дж. Д. и др. Система минералогии, т. 1, полутом 2. Пер. с англ. М., 1951. А. Э. Яичук.

**ПИРОМАТЕРИАЛЫ** (от греч. πῦρ — огонь) — материалы, получаемые в результате химической кристаллизации из газовой фазы при повышенных т-рах. П. подразделяют на пиролитические, образующиеся при термической диссоциации газообразных соединений, и газофазные (реакции между двумя и более соединениями). Их получают в виде покрытий (см. Газофазные покрытия), композиционных материалов и порошков. Практически все хим. элементы, большинство важнейших тугоплавких соединений и многие вещества с особыми физ. св-вами получают в виде П. Различают П. углеродные (важнейшие: сажа, пирографит, эпитаксиальные слои на алмазах); металлоческие (важнейшие: йодидные — титан, цирконий и гафний, фторидные — вольфрам, карбонильные — железо, никель, молибден и вольфрам); тугоплавкие (важнейшие: карбиды титана, вольфрама, ниобия, тантала, кремния и бора, нитриды титана, ниобия, алюминия и бора, окислы алюминия, циркония, титана, крем-

ния и ванадия, бориды титана); пироэлектрические (полупроводниковые — кремний, германий, арсенид галлия, сверхпроводящие — Nb<sub>3</sub>Sn, NbN, люминофоры — AlN, резисторные — хром, германий, магнитные — ферриты железа — никель и др.). Важнейшие преимущества П.: высокая чистота, возможность гибкого управления структурой и составом вплоть до получения твердотельных структур, обладающих функциональными св-вами микроприбора или микросхемы, высокая плотность, возможность получения покрытий на изделиях сложной формы и больших размеров, низкие т-ры (0,2 ÷ 0,5 т-ры плавления) создания тугоплавких материалов. Для получения П. (табл.) прибегают к кристаллизации при термической диссоциации неорганических, органических и металлоорганических соединений, при водородном восстановлении летучих соединений металлов и неметаллов, при реакциях газообразных соединений металлов и неметаллов, при диффузионном насыщении из газовой фазы, при транспортных реакциях. В процессе получения П. используют различные виды нагрева подложки и реакционной смеси: нагрев в печах сопротивления, прямое пропускание тока, лучистый и индукционный нагрев, нагрев реакционной смеси с помощью плазмы (чаще всего при получении порошков). П. получают либо в проточных реакторах, либо в замкнутых (при транспортных реакциях).

#### Условия получения пироматериалов

Пироматериал	Т-ра осаждения, °С	Компоненты реакции	Общее давление, газ-носитель	Скорость кристаллизации
Вольфрам	500÷600	WF <sub>6</sub> , H <sub>2</sub>	1 ат	0,3÷0,8 мм/ч
Монокристалл кремния	1150÷1270	SiCl <sub>4</sub> , H <sub>2</sub>	1 ат, H <sub>2</sub>	5÷20 мкм/мин
Хром	300÷450	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Cr	10 <sup>-1</sup> ÷ 10 <sup>-2</sup> мм рт. ст	10÷100 мкм/ч
Эпитаксиальные слои алмаза	1100	CH <sub>4</sub>	0,1÷1 мм рт. ст.	0,3% в час
Карбид титана	1200÷1350	TiCl <sub>4</sub> CH <sub>4</sub> , H <sub>2</sub>	1 ат, H <sub>2</sub>	180—300 мкм/ч
Двуокись титана (пигмент)	Плазма азота 1500÷2100	TiCl <sub>4</sub> , O <sub>2</sub>	1 ат, N <sub>2</sub>	t = 0,05—0,1 сек, d < 1 мкм
Нитрид алюминия	1100	AlCl <sub>3</sub> ·NH <sub>3</sub>	1 ат, Ar	0,5 мл/ч

Обработка П. чаще всего сводится к вакуумному отжигу для обезгаживания, гомогенизации и снятия внутренних напряжений, отжигу в газовых средах (напр., отжиг карбонильных металлов). Применение П. дало возможность расширить круг материалов, используемых в новой технике, а также повысить эффективность некоторых традиционных материалов, изделий и приборов. Так, разработка пром. способом получения фторидного вольфрама позволила в процессе осаждения изготавливать крупногабаритные изделия, которые невозможно получить методами обычной и порошковой металлургии. Нанесение, напр., покрытия из карбида титана (5—10 мкм) увеличило срок службы резцов из твердого сплава в три — пять раз. Получение окислов титана и кремния методом окисления соответствующих летучих галогенидов решило задачу пром. произ-ва высокодисперсных пигментов и наполнителей. Применение тонкопленочной технологии нанесения П. в электронике позволило решить вопросы миниатюризации элементов схем (эпитаксиальная кристаллизация полупроводниковых материалов, получение диффузионных масок, изготовление проводящих и резистивных элементов и магнитных пленок). Использование покрытий из тугоплавких металлов и соединений в значительной степени способствовало прогрессу в космической и атомной технике.

Лит.: Дерягин Б. В., Федосеев Д. В. Эпитаксиальный синтез алмаза в метастабильной области. «Успехи химии», 1970, № 9; Кристаллизация тонких пленок. Ташкент, 1970; Самсонов Г. В., Эпик А. П. Тугоплавкие покрытия. М., 1973; Кристаллизация тугоплавких металлов из газовой фазы. М., 1974; Раков Э. Г., Велешко Н. А. Получение покрытий и изделий из вольфрама водородным восстановлением его гексафторида. «Атомная техника за рубежом», 1974, № 1; Шефер Г. Химические транспортные реакции. Пер. с нем. М., 1964; Ролстен Р. Ф. Иодидные металлы и йодиды металлов. Пер. с англ. М., 1968; Осаждение из газовой фазы. Пер. с англ. М., 1970.

Р. К. Чушко.

**ПИРОФИЛЛИТ** (от греч. πῦρ — огонь и φύλλον — лист),  $Al_2(OH)_2[Si_4O_{10}]$  — минерал класса

силикатов. Хим. состав (%):  $SiO_2$  — 66,7;  $Al_2O_3$  — 28,3;  $H_2O$  — 5,0. Примеси: магний и железо. Структура слоистая, сингония моноклиная, вид симметрии призматический. Встречается в виде пластинчатолучистых и сплошных скоплений. Бывает ветвистый, образует сферолиты. Спайность по (001) совершенная (см. *Спайность минералов*). Плотность 2,79 г/см<sup>3</sup>. Твердость 1,0—1,5. Гибкий. Цвет белый, зеленоватый, розоватый, желтоватый, иногда до буроватого оттенка (см. *Цвет минералов*). Под микроскопом бесцветный. Блеск стеклянный с перламутровым отливом по спайным поверхностям, в тонких листочках прозрачный (см. *Блеск минералов*). Двухосный; отрицательный;  $2V = 53—60^\circ$ . Показатели преломления:  $n_g = 1,600$ ;  $n_m = 1,588$ ;  $n_p = 1,552$ ;  $n_g - n_p = 0,048$ . На кривых нагревания П. фиксируется эндотермический эффект при т-ре  $630^\circ C$ . Возникает в гидротермальных условиях (в жилах и линзах), в процессе метаморфизма изверженных и осадочных пород с образованием пиррофилитовых сланцев, а также при формировании каменных углей. Встречается в ассоциации с кварцем, минералами каолиновой группы, реже с кианитом, андалузитом и др. Получают П. из окислов кремния и гидроокислов алюминия (молекулярное соотношение 4 : 1) при т-ре  $400^\circ C$  и давлении 300 ат. Используют для изготовления изоляторов.

Лит.: Бетехтин А. Г. Курс минералогии. М., 1961; Поваренных А. С. Кристаллохимическая классификация минеральных видов. К., 1966; Лазаренко Е. К. Курс минералогии. М., 1971; Терегер В. Е. Таблицы для оптического определения породообразующих минералов. Пер. с нем. М., 1958; Дир У. А., Хаузи Р. А., Зусман Дж. Породообразующие минералы. т. 3. Пер. с англ. М., 1966. Ю. М. Мельник.

**ПИРОФОРНОСТЬ** (от греч. πῦρ — огонь и φόρος — несущий) — свойство материалов в тонкоизмельченном состоянии самовоспламеняться при соприкосновении с воздухом. К пирофорным относится материал, т-ра самовоспламенения к-рого значительно ниже его т-ры воспламенения в обычном состоянии. П. обусловлена экзотермическими реакциями с интенсивным выделением тепла, протекание к-рых ускоряется вследствие



искажений кристаллической решетки частиц по сравнению с устойчивой для данного материала структурой и большой реакционной поверхностью. Пирофорные металлы получают обычно восстановлением окислов и гидроокисей металлов водородом при пониженных  $t$ -рах, а также термическим разложением некоторых соединений, напр. карбониллов металлов, оксалатов. Легковоспламеняющиеся порошки металлов образуются также из-за недостаточного окисления поверхности высокодисперсных частиц при изготовлении порошков в инертной среде (распылением, измельчением, сушке) и последующем соприкосновении с воздухом. П. *металлических горошков* позволяет использовать их в качестве горючего в пиротехнике. В то же время П. порошков некоторых металлов ограничивает их произ-во и применение из-за опасности внезапного воспламенения и взрыва газозвесей этих порошков (см. *Взрываемость материалов*). П. порошков снижают *пассивированием*, увеличением размеров частиц или *рекристаллизацией*, регулируя технологические режимы (напр.,  $t$ -ру восстановления). П. исследуют нагревом неокисленного препарата в насыщенном виде или в виде газозвеси в установках для термографического анализа и определения  $t$ -ры воспламенения. Различают также уд а р н у ю п и р о ф о р н о с т ь — св-во некоторых сплавов образовывать искры при трении или ударе. Пирофорные сплавы используют, напр., в качестве кремней для зажигания. Оптимальный состав таких сплавов: 66% Ce, 8% La, 25% Fe, 0,5% Mg, 0,5% Cu.

Лит.: Новотный Х. Пирофорность металлических сплавов. «Успехи химии», 1958, в. 3; Алексеев А. Г., Недин В. В., Шаповал А. Ф. Методика по результатам определений минимальной температуры воспламенения газозвесей. В кн.: Предупреждение внезапных воспламенений порошков и взрывов газодисперсных систем. К., 1975.

А. Г. Алексеев.

**ПИРОХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ** (от греч. *пῦρ* — огонь) — качественный *химический анализ* материалов, гл. обр. минералов, основанный на характерных реакциях, протекающих под воздействием высокотемпературного пламени. Осуществляется с помощью пламени свечи, спиртовки или

газовой горелки, в которое вдувают (пользуясь паяльной трубкой) воздух, что интенсифицирует горение. О составе анализируемого материала судят преим. по окраске введенных в пламя перлов (стекловидных сплавов), по окраске пламени, по налетам на угле или по образованию корольков металлов. Анализ по окраске перлов заключается в том, что *бура* или фосфорная соль (в петельке платиновой проволоки) при прокаливании с пробой растворяет в себе содержащиеся в пробе окислы металлов, окрашиваясь в характерные цвета. Так, окраска буры в синий цвет свидетельствует о наличии кобальта, окраска ее в зеленый цвет — о наличии хрома. Анализ по окраске пламени основан на том, что при прокаливании кусочков материала само пламя приобретает окраску, характерную для элементов, входящих в состав этого материала. Желтый цвет придает пламени натрий, фиолетовый — калий, розовато-красный цвет — кальций. Анализ по налетам на угле основан на окислительном воздействии конусообразного внешнего слоя пламени на мышьяковистые, сернистые и др. соединения с образованием на пластинке угля налетов, характерных для этих соединений. Так, мышьяк образует белый налет состава  $As_2O_3$ ; налет ложится далеко от пробы, очень летучий, при его образовании чувствуется характерный чесночный запах. Анализ по образованию корольков металлов проводят, сплавляя в среднем (восстановительном) слое пламени порошки из смеси этих металлов и соды. Легко получают корольки свинца, серебра и меди, труднее — корольки олова и висмута. Иногда для анализа используют реакции на серу, на щелочность, на магнитность и др. методы. С помощью П. а. можно установить наличие фтора, фосфора и мышьяка в арсенатах, вольфрама — в *ванадатах* и мн. др. П. а. несложен, его можно осуществлять в полевых условиях, используя простейшие приспособления.

Лит.: Разумовский Н. К. Определение минералов по наружному виду и при помощи паяльной трубки. М., 1933; Пилипенко П. П., Калинин

И. В. Определитель минералов при помощи паяльной трубки. М.—Л., 1947; Ложкин В. В. Диагностика минералов россыпей. М., 1962; Сольянин П. А. Практическое руководство по минералогии. М., 1972.

Г. Ф. Виноградов.  
**ПИРОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ** (от греч. *пῦρ* — огонь), **пироелектрики** — моно- или поликристаллические электроизоляционные материалы, к-рым присущ пирозлектрический эффект — появление на поверхности при изменении т-ры электрических зарядов. Пирозлектрический эффект обусловлен изменением спонтанной (самопроизвольной) поляризации П. м. Впервые (1880) П. м. для технических целей применил нем. физик В. Г. Халькель. Величина (а в некоторых материалах и направление) спонтанной поляризации зависит от т-ры. Так, в линейных П. м. она сохраняется от т-ры 0 К до т-ры плавления. К особым П. м. относятся сегнетоэлектрические материалы, обладающие спонтанной поляризацией в интервале т-р, ограниченном т-рами фазовых переходов в неполярное (непирозлектрическое) состояние. Сегнетоэлектрики отличаются от линейных П. м. нали-

чием систем реверсивных элементарных диполей. Совокупности одинаково ориентированных элементарных диполей образуют *доменную структуру*. В соседних доменах направление спонтанной поляризации может составлять друг с другом только определенные углы (в  $\text{BaTiO}_3$  —  $180^\circ$  и  $90^\circ$ , в  $\text{LiNbO}_3$  и  $\text{SbTaO}_4$  —  $180^\circ$ ). При пост. т-ре линейные П. м. и сегнетоэлектрики электрически нейтральны, поскольку спонтанная поляризация скомпенсирована свободными зарядами проводимости П. м. или внешней цепи нагрузки. Изменение т-ры вызывает приращение спонтанной поляризации, создавая на электродах, перпендикулярных ей, электр. поле и, следовательно, обуславливая движение свободных зарядов (пирозлектрический ток) до полной компенсации этого приращения. В типичном П. м. — турмалине — при изменении т-ры на  $1^\circ \text{C}$  возникает поле  $\approx 400 \text{ в/см}$ . В условиях ограниченной тепловой мощности, воспринимаемой П. м., приращение т-ры зависит от удельной теплоемкости и плотности пирозлектрика. Изменение спонтанной поляризации и появление электр. поля могут происходить при деформировании П. м. Таким образом, все П. м. —

# Свойства пирозлектрических материалов

Материал	Тип материала	Максимальная рабочая температура, $^\circ\text{C}$	$\rho$ , $\text{г/см}^3$	$\rho \cdot 10^8$ , $\text{к/см} \cdot \text{град}$	$\epsilon \cdot 10^{12}$ , ф/см	$s$ , $\text{дж/г} \cdot \text{град}$
$\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Линейный пирозлектрик, монокристалл	80	2,06	0,9	0,88	1,5
$\text{SbTaO}_4$	Сегнетоэлектрик, монокристалл	410	7,14	4	17,5	0,356
$\text{BaTiO}_3$	То же	120	6,0	2	350	0,46
$\text{SbSI}$	»	22	5,24	27	875	0,335
$\text{LiNbO}_3$	»	350	4,64	1	2,62	0,628
$\text{LiTaO}_3$	»	350	7,45	2,2	4,38	0,46
$\text{Sr}_{0,73}\text{Ba}_{0,27}\text{Nb}_2\text{O}_6$	»	40	5,2	27	718	0,419
$\text{NaNO}_2$	»	163	2,3	0,6	0,65	1,59
$\text{PbTiO}_3$	Сегнетоэлектрик, керамика	250	7,78	6,7	17,5	0,398
$\text{Pb}(\text{Ti}, \text{Zr})\text{O}_3$	То же	250	7,6	3,3	114	0,419
80% $\text{NaNbO}_3$ + 20% $\text{CdTiO}_3$	»	110	4,3	6,7	35	0,754
$\text{BaTiO}_3$	»	120	5,3	1	114	0,502

Примечание: Величины пирозлектрического коэффициента, диэлектрической проницаемости и удельной теплоемкости указаны при температуре  $20^\circ \text{C}$

пироэлектрические материалы (но не наоборот). Мерой активности П. м. служит пироэлектрический коэфф. ( $p$ ), достигающий макс. значений в сегнетоэлектриках при т-рах фазовых переходов. Различают П. м. в виде *монокристаллов и керамических материалов* (табл.). Монокристаллические П. м. отличаются от керамических (поликристаллических) более высокими значениями пироэлектрического коэффициента. Выращивают монокристаллы из водных растворов ( $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), из расплава по Чохральскому ( $\text{LiNbO}_3$ ;  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Nb}_2\text{O}_6$ ), из раствора в расплаве ( $\text{BaTiO}_3$ ), гидротермальным способом ( $\text{SbSI}$ ,  $\text{SbTaO}_4$ ). Наиболее высококачественные кристаллы получают первыми двумя способами. Выращенные линейные П. м. используют непосредств. для создания пироэлементов (различных пироэлектрических преобразователей). Формирование сегнетоэлектрических монокристаллических пироэлементов предусматривает получение нормированной доменной конфигурации и ее стабилизацию. Наиболее общим технологическим приемом является направленное введение дефектов *легированием* при выращивании (получение монокристаллов сегнетоэлектриков) или стабилизация гамма-облучением доменной конфигурации, созданной внешним эл. полем (в водородсодержащих сегнетоэлектриках). Встречные домены в  $\text{LiNbO}_3$  создают определенными режимами *отжига* в среде кислорода. Рисунок доменной конфигурации обуславливается функциональным назначением пироэлемента (напр., доменная линейка для позиционно-чувствительных приемников излучения, компенсация пьезоэлектрической активности). Технология формирования и поляризации керамических пироэлементов подобна технологии изготовления пьезоэлектрических элементов. Однако пироэлементы необходимо подвергать искусственному старению, чтобы уменьшить электретную составляющую в керамике. Применение П. м. основывается гл. обр. на их высокой чувствительности по выходному напряжению к изменению т-ры. Пироэлементы осуществляют преобразование «средняя по объему т-ра — электрический заряд». Чтобы повы-

сить эффективность теплоэлектрического преобразования, используют преим. пироэлементы малой толщины. Тонкие монокристаллические элементы получают в основном мех. шлифованием, хим. и ионным *травлением* исходных образцов. Соотношение толщины и размеров в плоскости ограничивается мех. св-вами пироэлектриков. У водорастворимых кристаллов и керамики оно близко к 50 (при толщине  $\sim 20$  мкм), у негигроскопичных кристаллов — свыше 100 (толщина  $\sim 10$  мкм). На св-ва тонких П. м. заметно влияют поверхностные явления, связанные как с ограничением размеров поляриной среды, так и со взаимодействиями в системе «металл — пироэлектрик — металл». Существенное влияние на порог чувствительности пироэлементов оказывает величина собственных электр. шумов. В линейных П. м. источниками шума являются активная часть собственного импеданса пироэлектрика и электретный ток, вызывающий токовый шум на сопротивлении нагрузки. В сегнетоэлектриках присоединяются еще шумы переключения доменов (шумы Баркгаузена) и флуктуации поляризации (вблизи т-ры фазовых переходов второго рода). П. м. используют для создания чувствительных элементов тепловых приемников излучения, пиротермометров, мишеней тепловизионных пировидиконов, высоковольтных источников энергии и т. д.

*Лит.:* Кременчугский Л. С. Сегнетоэлектрические приемники излучения. К., 1974; Желудев И. С. Основы сегнетоэлектричества. М., 1973; Яффе Б., Кук У., Яффе Г. Пьезоэлектрическая керамика. Пер. с англ. М., 1974; Lang S. B. Sourcebook of pyroelectricity. New York, 1974.

В. К. Новик

**ПЛАВКОСТЬ** — 1) П л а в к о с т ь м а т е р и а л о в — свойство материалов плавиться. Характеризуется т-рой *плавления*. Определяется строением электронных оболочек атомов и ионов элементов кристаллов, структурой твердой и жидкой фаз, характером межатомных и межмолекулярных связей, степенью неупорядоченности кристаллической решетки и др. Осн. роль в плавлении металлов играет кооперативное позиционное разупрочнение. В твердом состоянии

вблизи т-ры плавления наблюдается незначительное нарушение координации кристаллической решетки, скачкообразно возрастающее в точке плавления. Решетка разрушается, и расстояние между атомами (молекулами) резко увеличивается. При этом средние расстояния между структурными единицами в субмикроскопических областях жидкой фазы и твердого (кристаллического) материала мало отличаются друг от друга: сохраняется ближний порядок. Твердый материал переходит в жидкое состояние с поглощением тепла. Несмотря на это при плавлении тепловое колебание частиц существенно не увеличивается. Подводимое тепло затрачивается на разрыв межатомных связей и разрушение дальнего порядка. Близость термодинамических св-в (напр., *теплоемкости*) кристаллов и их расплавов позволяет считать, что такие расплавы представляют собой квазикристаллические жидкости. О близости структур твердых материалов и их расплавов вблизи т-ры плавления свидетельствуют незначительные изменения координационного числа при плавлении. Так, в кристаллах с границентрированной кубической структурой координационное число в состоянии полного упорядочения равно 12 и уменьшается в расплаве до 11 и 10,5. У калия, свинца, кадмия и нек-рых др. металлов координационное число при плавлении не изменяется. Несмотря на скачкообразный характер плавления фазовый переход вещества происходит вследствие внутренней предварительной подготовки, совершающейся в твердом материале. Эта подготовка (предплавление) представляет собой кратковременный переход в жидкое состояние небольших объемов кристалла. Эффект предплавления в общем случае обусловлен экспоненциальным возрастанием концентрации дефектов структуры в кристалле, когда его т-ра приближается к т-ре плавления. Чистые вещества (напр., *чистые металлы*) плавятся при постоянной т-ре. Нагреть твердый (кристаллический) материал выше т-ры плавления обычно не удастся, поскольку

он скачкообразно расплавляется. Среди металлов самая высокая т-ра плавления — у вольфрама ( $3395 \pm 15^\circ \text{C}$ ), самая низкая — у ртути ( $-38,87^\circ \text{C}$ ). Примеси снижают плавкость чистых веществ, поэтому плавкость сплавов ниже плавкости элемента-растворителя. Так, т-ра плавления железа  $1536^\circ \text{C}$ , а т-ра плавления *железоуглеродистого сплава* с 0,45% С снижается до  $1492^\circ \text{C}$ . Сплавы и *твердые растворы* (за исключением *эвтектик*) плавятся в интервале т-р с непрерывным изменением состава в области двухфазного состояния. Изменение состава сплава в процессе плавления и соотношение количества твердой и жидкой фаз можно определить по диаграммам плавкости, построенным в координатах состав — температура. Плавкость особо *тугоплавких соединений* характеризуется большими значениями скрытой теплоты плавления и низкими значениями энтропии плавления, что объясняется их высокой т-рой плавления. Так, т-ра плавления *борида гафния*  $3260^\circ \text{C}$ , *нитрида титана*  $3200^\circ \text{C}$ , *карбида циркония*  $3805^\circ \text{C}$ , *карбида гафния*  $4160^\circ \text{C}$ . П. м. зависит от давления. Характер этой зависимости определяется изменениями объема при плавлении. Как правило, плавление сопровождается увеличением объема (у металлов оно не превышает 6%), что приводит при росте давления к повышению т-ры плавления, изменяющейся, однако, незначительно. Так, при давлении 1 *кбар* т-ра плавления железа повышается на  $2,7^\circ \text{C}$ , никеля — на  $2,6^\circ \text{C}$ , алюминия — на  $5,5^\circ \text{C}$ . У висмута, сурьмы, галлия и нек-рых др. металлов с ростом давления т-ра плавления понижается, что связано с уменьшением объема при плавлении у висмута на 3,35%, у сурьмы — на 0,95%, у галлия — на 3,2%. Т-ра плавления висмута при давлении 1 *кбар* понижается на  $3,6^\circ \text{C}$ , сурьмы — на  $0,8^\circ \text{C}$ . Влиянием изменения атмосферного давления на П. м. почти всегда пренебрегают. П. м. имеет значение при разработке технологического процесса и оборудования для выплавки различных металлов и сплавов, для прогнозирования эксплуатационных свойств изделий, эксплуатируемых при высокой т-ре. Кроме того, П. м. учитывают при изучении и разработке гео-

ния жидкого состояния материалов. Лит.: Френкель Я. И. Введение в теорию металлов. Л., 1972; Есин О. А., Гельд П. В. Физическая химия пирометаллургических процессов, ч. 2. М., 1966; Явойский В. И. Теория процессов производства стали. М., 1967; Чалмерс В. Теория зачистывания. Пер. с англ. М., 1968; Уббеллоде А. Плавление и кристаллическая структура. Пер. с англ. М., 1969. В. В. Клубус.

2) Плавкость минералов — свойство минералов плавиться. В процессе плавления кристаллическое строение минерала разрушается, происходит резкий (скачкообразный) переход его из твердого состояния в жидкое (расплав), что отличает минерал от *стекла*, у которых нет правильного строения. П. м. характеризуется т-рой, при которой происходит такой переход, — т-рой *плавления*. У минеральных видов пост. состава т-ра плавления постоянна, что используется для диагностики минералов. У минералов перемен. состава она изменяется в нек-рых пределах. Не все минералы характеризуются т-рой плавления, нек-рые из них разрушаются, так и не достигнув ее. К таким минералам относятся нек-рые *сульфиды* и *арсениды*, *окислы* и *карбонаты*, разлагающиеся при нагреве на газообразную фазу и твердый остаток. Кристаллогидраты и минералы, содержащие летучие компоненты (ОН, фтор, хлор и др.), при нагреве выделяют их, распадаясь обычно на несколько твердых фаз. Нек-рые минералы (напр., *кордиерит* и *родонит*) плавятся инконгруэнтно, т. е. при возникновении жидкой фазы одновременно выделяется твердая фаза иного состава. Во мн. минералах (напр., в *ангидрите*, *воластоните*, *кварце*, *корунде*, *нефелине*, *тенардите*) при нагреве происходят полиморфные превращения (см. *Полиморфизм*). Т-ры плавления минералов изменяются в широких пределах — от 0° С (*лед*) до ~3800° С (*графит*). С увеличением межатомных расстояний (*d*) т-ра плавления понижается. Так, т-ра плавления окиси магния ( $d = 2,10 \text{ \AA}$ ) 2800° С, а окиси кальция ( $d = 2,40 \text{ \AA}$ ) 2570° С. Значительно сильнее зависит т-ра плавления от валентности ионов (изменение т-ры плавления примерно прямо пропорционально квадрату изменения валентности). Так, т-ра плавления

ния  $\text{MgF}_2$  равна 1248° С, а  $\text{MgO}$  — 2800° С. Т-ра плавления растет с увеличением координационного числа, компенсируя (приблизительно на 15—25%) увеличение межатомных расстояний. Именно с этим связаны более низкие т-ры плавления кварца и алюмосиликатов (см. *Силикаты*), в которых высоковалентные ионы кремния и алюминия находятся в четвертной координации, по сравнению с т-рой плавления нек-рых ортосиликатов и окислов с шестерной координацией ионов. Для ионно-ковалентных соединений т-ра плавления уменьшается с увеличением степени ковалентности. Ковалентность связи в окислах кальция и кадмия соответственно 20 и 32%, а т-ра плавления 2570 и 1400° С, хотя межатомные расстояния в окисле кадмия несколько меньше (на  $0,05 \text{ \AA}$ ). Это обстоятельство чаще всего обуславливает изменения т-ры плавления минералов с перемен. составом (*гранатов*, *оливинов*, *пироксенов* и др.). У минералов с молекулярными структурами (напр., серы, *арсенолита*, *реальгара*), дискретные комплексы которых удерживаются лишь слабыми остаточными связями, т-ра плавления низка (~300° С и ниже). У неорганических молекулярных соединений типа  $\text{RX}_3$  (напр.,  $\text{BF}_3$  —  $\text{BI}_3$ ,  $\text{PF}_3$  —  $\text{PI}_3$ ,  $\text{AsF}_3$  —  $\text{AsI}_3$ ) т-ра плавления растет с увеличением массы молекул от фторидов к йодидам. В ионно-ковалентных соединениях влияние массы составляющих хим. элементов сказывается слабо, касаясь гл. обр. т-ры плавления веществ, состоящих из одновалентных ионов. Влияние типа структуры на П. м. невелико, хотя несомненно, что с переходом от координац. структур к цепочечным и особенно к прочным слоистым и каркасным т-ра плавления повышается. Минералы слоистых и каркасных структур легко перегреваются, вследствие чего уже не происходит резкого перехода от твердого к жидкому состоянию. Влияние давления на П. м. зависит от того, как изменяется объем минералов при плавлении. Объем подавляющего большинства минералов при плавлении

скачкообразно возрастает, следовательно, давление пытается т-ру плавления. У некоторых минералов (напр., льда) наблюдается обратное явление, поскольку их объем при плавлении уменьшается. Помимо использования в диагностике минералов, П. м. имеет практическое (для оценки т-р плавления *керамических материалов, огнеупорных материалов*) и теоретическое (для понимания закономерностей магматического процесса) значение.

Лит.: Минералы, т. 1—3. М., 1960—72; Войткевич Г. В. [и др.]. Краткий справочник по геохимии. М., 1970; Справочник химика, т. 1—2. Л., 1971; Берч Ф., Шерер Дж., Сайсер Г. Справочник для геологов по физическим константам. Пер. с англ. М., 1949.

А. С. Поваренных.

**ПЛАВЛЕНИЕ** — переход материалов из твердого состояния в жидкое. При П. кристаллических материалов, характеризующихся ближним (упорядоченное расположение атомов в пределах элементарных ячеек, т. е. близки произвольно выбранного атома) и дальним (геометрически правильное построение элементарных ячеек, вызывающее образование кристаллической решетки) порядком в расположении атомов, дальний порядок нарушается и сохраняется лишь ближний. Отчетливо, напр., фиксируется ближний порядок в момент расплавления у ртути, свинца и др. металлов с гранцентрированной кубической решеткой. П. кристаллического материала является фазовым превращением, обусловленным скачкообразным изменением его внутреннего строения и связанных с ним физ. св-в и характеристик. У чистых кристаллических материалов П. происходит при постоянной т-ре (температуре плавления). В этом случае система находится в термодинамическом равновесии, при к-ром свободная энергия жидкой и твердой фаз одинакова; выше т-ры плавления устойчиво жидкое состояние, ниже ее — твердое. Характер упорядоченности атомов (в пределах ближнего порядка) в незначительно перегрете (над т-рой плавления) расплаве у большинства материалов близок к упаковке атомов в кристаллической решетке, свойственной высокотемпературной модификации твердого

материала. Остатки кристаллического строения полностью исчезают только с дальнейшим повышением т-ры и длительной выдержкой расплава при этой т-ре. Если материал переходит из твердого кристаллического состояния в жидкое, он поглощает определенное количество тепла (скрытой теплоты плавления), зависящее от природы материала (фазовый переход первого рода). Это тепло расходуется на преодоление сил взаимодействия атомов кристаллической решетки и характеризует разницу в энергии взаимодействия между частицами в твердом и жидком состоянии. В процессе П. изменяется форма твердых кристаллических материалов; скачкообразно изменяются внутренняя энергия, энтропия (увеличиваются), *плотность* (уменьшается) и др. св-ва; межатомное расстояние и соответственно объем жидкости увеличиваются на 2 ÷ 6% (за исключением германия, кремния, сурьмы, галлия, воды, висмута). Сплавы, в отличие от одноконтонентных (чистых) материалов, плавятся в интервале т-р, определяемом их составом, а также внешним давлением, при котором происходит плавление. Твердые аморфные материалы, в отличие от кристаллических, характеризуются хаотическим расположением атомов и молекул, вследствие чего обладают *изотропией*. Их П. не является фазовым превращением, а происходит непрерывно, в результате постепенного изменения вязкости с повышением т-ры. В процессе их П. отмечается интервал размягчения, составляющий у обычных стеклообразных материалов от 500 до 1000° С. П. лежит в основе большинства процессов изготовления металлов (сплавов), стекла и др. материалов. В заводских условиях П. осуществляют в восстановительной, окислительной и нейтральной среде, а также в вакууме. Плавлением в восстановительной среде получают чугун, а также большинство *ферросплавов* (в том числе содержащих кальций, магний, редкоземельные элементы и др. материалы). В процессе П. восстанавливаются окисленные соединения, происходит *рафинирование*, в расплаве сохраняются легкоокисляющиеся элементы. П л а в л е н и е в о к и с и

Гельб-плой (плавку с окислением) применяют в основном для выплавки стали в мартеновских и электродуговых печах. В этом случае происходит угар металла, составляющий при окислении  $1,5 \div 3\%$  Fe, а при прямой подаче кислорода в плавящуюся ванну — до  $6 \div 7\%$  Fe; одновременно происходит угар кремния, марганца, фосфора, серы и др. элементов, содержащихся в металлической шихте. Чтобы снизить угар, применяют кислородо-топливные (газ, мазут) смеси, подачу кислорода рассредоточивают по ванне, иногда несколько снижают окислительный потенциал печи. Плавление в нейтральной среде применяют, если необходимо сохранить первоначальный состав плавящихся материалов (легкоокисляющихся, легковосстановимых и др.). Широко применяют плавку титана и многих спец. сплавов в среде аргона (в частности, при плазменнотуговом переплаве); в нейтральной среде получают стекло, окисные раскислы и др. При плавлении в вакууме получают наиболее чистые, гл. обр. в отношении содержания газов и неметаллических включений, материалы. Отличительной особенностью вакуумной плавки является испарение практически всех элементов, интенсивность к-рого определяется природой материала, глубиной вакуума, т-рой и др. Иногда испарение позволяет очистить переплавляемый материал от вредных примесей (напр., сталь от мышьяка, цинка, меди), что невозможно при др. способах плавки. Однако чаще всего оно нежелательно. Для П. перспективно применение высококонцентрированных источников электроннотуговой, плазменной, лазерной, атомной и др. энергии. См. также *Плавкость*.

*Лит.:* Ростовцев С. Т. Теория металлургических процессов. М., 1956; Есин О. А., Гельб П. В. Физическая химия пирометаллургических процессов, ч. 2. М., 1966; Общая металлургия. М., 1973; Голиков И. Н. (и др.). Перспективы развития технологии черной металлургии. М., 1973; Металлургия стали. М., 1973. В. А. Ефимов, Н. Я. Ищук.

**ПЛАВНИ** — то же, что и *флюсы*.

**ПЛАГИОКЛАЗЫ** (от греч. *πλαγίος* — косо́й и *κλάσις* — излом) — минералы класса *силикатов*, группы *полевых шпатов*; упорядочиваю-

щиеся изоморфные смеси альбита  $\text{Na} [\text{AlSi}_3\text{O}_8]$  и анортита  $\text{Ca} [\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$ . Синоним: известково-натровые полевые шпаты. Состав (по Е. С. Федорову) обозначают порядковым номером от 0 до 100, указывающим содержание анортита в мол. процентах. Условно выделяют также части ряда с собственными названиями: альбиты — № 0—10; олигоклазы — № 10—30; андезиты — № 30—50; лабрадоры — № 50—70; битовниты — № 70—90; анортиты — № 90—100. Кроме того, различают П. кислые (№ 0—30), средние (№ 30—60) и основные (№ 60—100). По структурному состоянию П. классифицируют на высокие (неупорядоченные), промежуточные и низкие (упорядоченные). Низкие П., распавшиеся на две фазы, — изопертиты. Разности П.: солнечный камень (авантюрин) — кислый П. с золотистым отливом, обусловленным прорастанием минерала чешуйками железного блеска; клеверландит — друзовый, тонкопластинчатый из пустот в пегматитах; перистерит призмующий кислый П. Хим. состав (альбит-анортит) (%):  $\text{SiO}_2$  —  $68,3 \div 43,88$ ;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  —  $19,64 \div 36,18$ ;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  —  $0,08 \div 0,08$ ;  $\text{CaO}$  —  $0,03 \div 19,37$ ;  $\text{Na}_2\text{O}$  —  $11,65 \div 0,22$ ;  $\text{K}_2\text{O}$  —  $0,08 \div 0,06$ ;  $\text{H}_2\text{O}^+$  —  $0,08 \div 0,28$ ;  $\text{H}_2\text{O}^-$  —  $0,03 \div 0,08$ . Изоморфные примеси: барий, стронций, галлий, германий, реже — магний, железо и марганец. Мех. примеси ильменита, гематита, гидроксидов, вторичные: серицит и кальцит. Структура каркасная, сингония триклинная, вид симметрии пинакоидальный и пинакоидально-призматический. Для высоких анортитов (№ 95—100) характерна структура примитивного анортита, переходная к объемноцентрированной; для остальных П. — структура высокого альбита. У низких П. (№ 0—3) структура низкого альбита; у П. № 3—20 — двухфазная область чередования духов со структурой низкого альбита и переходной; у П. № 20—35 — переходная структура, близкая к структуре низкого альбита; у П. № 35—75 — промежуточная

структура, природа к-рой окончательно не выяснена; у П. № 75—100 — объемноцентрированная, переходная и примитивная структуры апортита. Примитивная ячейка апортита — удвоенная по оси с ячейка низкого альбита. Параметры ячейки П. близки и являются функцией состава и структурного состояния. В большинстве пород П. образуют призматические зерна, наиболее часто уплощенные в направлении [010] и вытянутые по оси *a* или *c*, реже — столбчатые по этим же направлениям. Кристаллы встречаются в пегматитах, гидротермальных жилах, в некоторых эффузивных и осадочных породах. Облик таблитчатый, изометричный и столбчатый. Обычные габитусные грани: М {010}, Р {001}, *x* {101}, *y* {201}, Т {110}, *l* {110}, *f* {130}, *z* {130}, *o* {111}, *e* {021}, *n* {024}. П. изверженных пород обычно образуют полисинтетические, реже — простые двойники по альбитовому, карлсбадскому, периклиновому и сложным законам. В метаморфических породах двойникование П. менее характерно, преобладают простые альбитовые и периклиновые двойники; полисинтетическое двойникование встречается реже, законы те же. Для П. эффузивных и некоторых глубинных пород свойственна зональность, сопровождающаяся увеличением основности от периферии зерен к центру; в метаморфических породах зональность обратная и встречается реже. Спайность П. совершенная по {001}, хорошая по {010}, несовершенная по {110} и {110} (см. *Спайность минералов*). *Плотность* (альбит-анортит) 2,62—2,76 г/см<sup>3</sup>. *Твердость* 6—6,5. Свежие поверхности бесцветны, прозрачны. Низкотемпературные П. вследствие структурных превращений и замещений вторичными минералами обычно непрозрачны, окрашены в белый фарфоровидный, голубовато-, зеленовато-, розовато-, серовато-белый, серый, иногда черный и красный цвет (см. *Цвет минералов*). Блеск стеклянный (см. *Блеск минералов*). Излом неровный (см. *Излом минералов*). Кристаллы хрупкие. Кислые П. № 3—20 иногда

призмируют по {010} в голубых тонах; зональные апдезин-лабрадоры из анортозитов и пегматитов — на {010}, {301} и {041} во всем видимом диапазоне. Авантюриновый блеск наблюдается на {001} и {010} и обусловлен включениями пластинок гематита, ориентирующихся по {112} и {150}. Почти все П. термолюминесцируют, некоторые флюоресцируют. Все П. двухосные, не плеохроичны. Другие св-ва зависят от состава и упорядоченности. Показатель преломления: 1,531 ÷ 1,585; двуупреломление 0,007 ÷ 0,013; 2*V* = 77° (низкий альбит), — 78° (низкий апортит), — 45° (высокий альбит). В низкотемпературной серии 2*V* трижды меняет знак, в высокотемпературной — дважды. Собственное поглощение в инфракрасной области, зависящее только от состава, установлено в полосе 15,4—16,2 мкм. *Удельная теплоемкость* (т-ра 0° С) 0,17 кал/г·град; *диэлектрическая проницаемость* (т-ра 20° С, частота тока 10<sup>2</sup> — 10<sup>7</sup> гц) 5,45—7,22. При т-ре 298,15° С (альбит-анортит): энтропия 50,2—48,45 кал/моль·град; теплота образования — (35,9—21,81) ккал/моль; свободная энергия образования — (37,53—23,9) ккал/моль; коэфф. теплового расширения (макс. при т-ре 1000° С) 2,96—1,45%. Конгруэнтное плавление при т-ре 1118—1540° С. Все П. растворяются в плавиковой к-те, П. № 50—100 также в соляной к-те. П. — главные породообразующие минералы почти всех типов изверженных (кроме ультраосновных), метаморфических, метасоматических и многих осадочных пород, а также каменных метеоритов. Состав их служит одним из осн. критериев для систематики горных пород. Неупорядоченные разности характерны для излившихся и гипабиссальных пород; в остальных породах только существенно упорядоченные плагиоклазы. П. получают гидротермальной (в широком интервале т-р и давлений) обработкой различных минер. и хим. материалов соответствующих составов. Широко применяют в произ-ве стекла. Иррирующие разности используют как декоративные и поделочные камни. *Лит.*: Марфуни А. С. Полевые шпаты — фазовые взаимоотношения, оптические свойства, геологическое распределение. М., 1962; Лазаренко Е. К. Курс минералогии. М., 1971; Д и р У. А.,



**ПЛАЗМЕННЫЕ ПОКРЫТИЯ** (от греч. *πλάσμα* — изваянное, созданное) — покрытия из материалов, которые пластифицированы в плазменном потоке; разновидность конструкционных, защитных и *декоративных покрытий*. В пром. масштабах используются с 30-х гг. 20 в. Различают П. п. металлические, пеметаллические и композиционные (керамико-металлические и армированные). В зависимости от св-в наносимых материалов П. п. бывают легко- и тугоплавкими, антикоррозионными, износостойкими, фрикционными, антифрикционными, химически стойкими, электропроводящими и электроизоляционными. Чтобы очистить, увеличить и активизировать поверхность сцепления, изделия перед нанесением покрытия обрабатывают механическим, электрическим или хим. способом, реже (при нанесении покрытий в вакууме или в инертной среде) нагревают до т-ры 200—400° С. Для осуществления процесса материала покрытия (прим. в виде порошка, проволоки или прутка) вводят в плазменный высокотемпературный поток (дуговой, высоко- или сверхвысокочастотный) в к-ром он и пластифицируется. Если материалом покрытия служит порошок, его частицы подхватываются в бункере дозатора и вводятся струей транспортирующего газа обычно в сопло плазмотрона. При распылении проволоки или прутка материал подается (спец. устройством) с регулируемой постоянной скоростью в плазменный поток, причем прутки могут находиться под напряжением (тогда он является анодом плазмотрона) или быть нейтральным. В потоке плазмы частицы порошка разогреваются до т-ры плавления или размягчения. Конец же проволоки или прутка, введенный в плазменный поток, разогревается до т-ры плавления. Затем разогретые и оплавленные частицы переносятся плазменным потоком на поверхность изделия. По пути к ней частицы, выходя из плазменного потока, несколько тормозятся и охлаждаются окружающей средой, а в результате хим. взаимодействия частично изменяют состав. Соприкасаясь с поверхностью изделия, частицы окончательно тор-

мозятся, растекаются, сцепляются с ней и друг с другом, образуя покрытие. Окончательные характеристики покрытие приобретает после охлаждения до т-ры окружающей среды. Оптимальная толщина покрытий  $\sim 0,3 \div 0,6$  мм. Преимущества метода плазменного напыления перед газопламенным (см. *Газопламенные покрытия*): возможность нанесения любых материалов, плавящихся без разложения с образованием жидкой фазы, независимо от т-ры их плавления; поток плазмообразующего газа, не содержащего кислород, позволяет ограничить разложение и окисление напыляемого материала и материала обрабатываемого изделия (если необходимо, напыление ведут в камере с контролируемой средой или под водой); высокая скорость плазменного потока увеличивает плотность покрытия и прочность сцепления его с изделием; поток плазмы дает возможность наносить сложные и многослойные покрытия; энергетические параметры потока плазмы можно легко изменять в широких пределах. Для нанесения П. п. чаще всего используют дуговую универсальную плазменную установку (плазмотрон) УПУ-3, состоящую из источника питания, пульта управления, дозаторов и горелок. Плазмообразующими газами служат аргон, аргоно-водородная смесь, азот и аммиак. Покрытия наносят в вакууме, на воздухе и в защитной среде. Разработан способ нанесения покрытий под водой, что дает возможность повышать плотность и прочность сцепления покрытия с основой, экономить инертные газы, обходиться без вакуумного оборудования. Иногда у П. п. наблюдаются повышенная пористость и недостаточная прочность сцепления с поверхностью изделия, малая *термостойкость*. Прочность сцепления и термостойкость повышают выравниванием коэфф. *термического расширения* покрытия и изделия. Один из методов выравнивания — предварительное напыление подслоя. Режим нанесения П. п. определяется т-рой плавления, коэфф. излучения, размером фракции, *теплоемкостью* и *теплопроводностью* напыляемого материала. В соответствии с этим

устанавливают вольт-амперные характеристики плазмогрона, расход плазмообразующего газа, расход порошка и дистанцию напыления. Прочность сцепления покрытия из двуокиси циркония со сталью в зависимости от технологии напыления может изменяться от 120 до 220 кгс/см<sup>2</sup>. Прочность сцепления повышают уменьшением дистанции напыления, что приводит одновременно к повышению коэфф. полезного использования порошка. Чтобы повысить прочность сцепления и уменьшить внутренние напряжения, изделие после напыления иногда подвергают *отжигу* в вакууме, водороде или инертной среде. П. п. значительной толщины используют и как конструкционные детали, если после нанесения покрытия подложку (основу) удаляют (выплавляют, растворяют, выжигают и т. д.). Этот технологический прием, называемый методом удаляемой подложки, аналогичен методу литья по выплавляемым моделям. П. п. применяют в металлургической, хим., пищевой и текстильной промышленности, машиностроении, произ-ве стекла и др.

*Лит.:* Готлиб Л. И. Плазменное напыление, в. 28. М., 1970; Краснов А. Н., Зильберберг В. Г., Шаривкер С. Ю. Низкотемпературная плазма в металлургии. М., 1970.

В. Г. Зильберберг, Д. М. Карпинос.

**ПЛАКИРОВАНИЕ** (от франц. *plaquer* — наклеивать, покрывать слоем) — нанесение на поверхность металлических изделий тонкого слоя другого металла или сплава. Защищает изделия от *коррозии металлов*, повышая их *коррозионную стойкость*, придает изделиям особые физ.-хим. св-ва и декоративный вид, служит одним из процессов создания *три- и биметаллических материалов*. Плакируют листы, плиты, трубы и др. изделия, прибегая чаще всего к горячей прокатке (листы, плиты) или горячему прессованию (трубы). При защитном П. наносят такие материалы, к-рые в условиях воздействия коррозионной среды служат анодом по отношению к осн. металлу, обеспечивая стабильную защиту. Так, на листы из алюминия сплавов марок Д1, Д16, Д19, Д20 и АМг6 наносят алюминий марки АД1, на листы из сплава

марки В95 — алюминиевый сплав марки АЦ. Толщина плакирующего слоя зависит от толщины осн. листа и назначения процесса. У тонких листов (до 1,9 мм) толщина плакирующего слоя (на каждой стороне) составляет прибл. 1,5—8% от номинальной толщины листа. Если листы толстые (более 1,9 мм), толщина этого слоя равна прибл. 1,5—4% от толщины листа. Прочность *схватывания* между плакирующим слоем и осн. металлом обуславливается высоким удельным давлением прокатки в местах их соприкосновения, а также диффузионными процессами, протекающими в ходе прокатки и термической обработки. Перед П. поверхности покрываемого и покрываемого материалов тщательно очищают, обезжиривают, програвливают и промывают. На мягкую сталь нередко наносят цветные металлы и сплавы, получая биметаллы, в к-рых сочетаются св-ва плакируемого и плакирующих слоев. Однако этот процесс, по сравнению с обработкой изделий из алюминиевых сплавов, протекает при более высокой т-ре и с меньшим выходом годного. В то же время металлы с низкой т-рой плавления и высокой пластичностью схватываются легко. Так, достаточно прочным (без отслаивания) получается биметалл в процессе обкладывания (с двух сторон) свинцового слитка тонкими (22 мм) листами олова, нагретая их до т-ры 70—100° С в совместной прокатки. На основе стальной сердцевины создают биметалл, наружные слои к-рого состоят из никеля или *монель-металла*. Масса плакирующего слоя составляет 5—10% от общей массы. Такое П. улучшает декоративный вид изделий, дает возможность экономить цветной металл. Большое распространение получило нанесение *толпак* на изделия (листы, ленты) из мягкой малоуглеродистой стали. Полосы из этой стали (толщиной 20—32 мм) прокатывают, прокатанный металл разрезают на мерные плиты, затем плиты подвергают *нормализации* при т-ре 900° С, после чего их програвливают до полного удаления *окалины*, промывают холодной и горячей водой и очищают. Иногда для П., особенно изделий больших размеров, применяют взрывной метод с созданием

высоких давлений, действующих практически на неограниченную площадь. Использование этого метода дает возможность снижать затраты на капитальное оборудование, во мн. случаях отпадает необходимость в установке и эксплуатации сверхмощных прессов. П. чаще всего применяется в машиностроении.

*Лит.:* Алюминиевые сплавы. Производство полуфабрикатов из алюминиевых сплавов. Справочное руководство. М., 1971; Райнхарт Дж. С., Пирсон Дж. Врывная обработка металлов. Пер. с англ. М., 1966. В. И. Лайнер.

**ПЛАСТИФИЦИРОВАННЫЙ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТ** (от греч. *πλαστικός* — податливый и лат. *facio* — делаю) — портландцемент, отличающийся от обычного *портландцемента* способностью придавать растворным и бетонным смесям повышенную подвижность и удобоукладываемость, а затвердевшим бетонам и растворам — повышенную *морозостойкость*. Технология П. п. разработана в 50-х гг. в СССР. П. п. получают введением (при помоле) в обычный портландцемент гидрофильной поверхностью — активной добавки — концентратов сульфитно-дрожжевой бражки — в количестве 0,15—0,25% (в пересчете на сухое вещество) от массы цемента. Адсорбируясь на зернах цемента, частицы бражки полностью или частично покрывают их поверхность. При затворении эти частицы притягивают и удерживают значительное количество воды, образуя на поверхности зерен пленку лигносульфоната в виде коллоидного раствора высокой степени дисперсности, приближающейся к молекулярной. Пленка лигносульфоната обеспечивает гидродинамическую смазку зерен цемента, уменьшает трение между ними и тем самым способствует повышению пластичности растворной или бетонной смеси. Оптимальное количество бражки определяется опытным путем и зависит от минералогического состава клинкера, тонкости помола цемента, а также от вида и количества минер. добавок. Добавка бражки уменьшает в несколько раз предельное напряжение сдвига и незначительно — пластическую вязкость цементной суспензии, что приводит к образованию при гидратации большого числа цептгов кристаллизации и замедлению скоро-

сти твердения цементного камня, особенно в начальные сроки. П. п. с оптимальным количеством бражки характеризуется такой же прочностью после 28 суток, что и обычный портландцемент. П. п. обладает способностью к воздухововлечению и образованию в цементном камне замкнутых пор, что несколько уменьшает термические деформации и замедляет скорость повышения т-ры бетона в результате экзотермии цемента, а также снижает водопроницаемость и повышает морозостойкость бетона. Применение П. п. позволяет получать растворные и бетонные смеси заданной удобоукладываемости и прочности с пониженным расходом вяжущего (на 5—10%) по сравнению с обычным портландцементом. Помимо обычных требований, П. п. должен удовлетворять условию, чтобы распыл конуса из норм. растворной смеси при стандартном испытании был не менее 125 мм. П. п. используют при изготовлении монолитных бетонных и железобетонных конструкций и сооружений, подвергающихся систематическому замораживанию и оттаиванию или увлажнению и высушиванию в пресных водах, а также для произ-ва изделий заводского изготовления. Поскольку сроки схватывания П. п. несколько замедлены, при тепловлажностной обработке изделий время выдержки и режим пропаривания определяют опытным путем. Согласно ГОСТу 10178—62, марки П. п. — 300, 400 и 500.

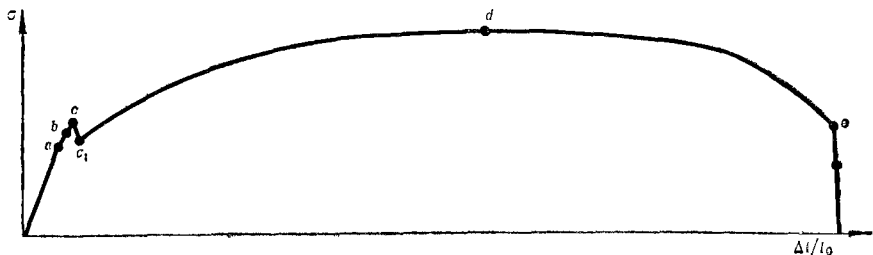
*Лит.:* Шестоперов С. В. [и др.]. Цементный бетон с пластифицирующими добавками. М., 1952; Производство и применение пластифицированного цемента. М., 1953; Рояк С. М., Рояк Г. С. Специальные цемнты. М., 1969.

*Н. П. Бессмертный, С. Н. Черникова.*  
**ПЛАСТИЧНОСТЬ** (от греч. *πλαστικός* — податливый) — 1) П л а с т и ч н о с т ь м а т е р и а л о в — свойство твердых материалов изменять без разрушения форму и размеры под влиянием пагрузок или внутренних напряжений, устойчиво сохраняя образовавшиеся форму и размеры после прекращения этого влияния. Определяет как *технологичность*, так и способность материалов

противостоять статическим (см. *Ползучесть*) и динамическим (см. *Ударная вязкость*) нагрузкам. С уменьшением пластичности возрастает *хрупкость* материалов. П. м. объясняется математической и физ. теориями. Математическая теория рассматривает модели упруго-пластического деформирования твердых материалов без учета физ. природы пластичности. Осн. в этой теории является условие пластичности, определяющее границу перехода из упругого в упруго-пластическое состояние. Если остаточная деформация материала не достигает значений, соответствующих началу упрочнения, а также если проявляется *сверхпластичность*, используют модель «идеально пластического тела», согласно к-рой истинное напряжение деформации  $\sigma_n$  равняется пределу текучести  $\sigma_T$ . В этом случае мерой П. м. при растяжении является равномерное удлинение  $\delta_p$  и равномерное сужение  $\psi_p$  материала, связанные соотношением  $\delta_p = \ln \frac{1}{1 - \psi_p}$ . В модели, предусматривающей упрочнение материала по линейному закону,  $\sigma_n = \sigma_T + D(\epsilon - \epsilon_T)$ , где  $D$  — коэфф. упрочнения;  $\epsilon$  — степень деформации;  $\epsilon_T$  — деформация, соответствующая началу пластического течения. Тогда, если воспользоваться величиной равномерного удлинения, мерой П. м. является  $\delta_p = \epsilon - \epsilon_T = (\sigma_n - \sigma_T)/D$ , где  $\sigma_n$  — истинное напряжение при деформации, предшествующей разрушению. В модели с упрочнением по степенному закону  $\sigma_n = \sigma_T(\epsilon/\epsilon_T)^m$ , причем  $0 < m < 1$ . Если  $m =$

$= 1$ , речь идет о модели «идеально упругого тела» (закон Гука), а если  $m = 0$ , то о модели «идеально пластического тела» ( $\sigma_n = \sigma_T$ ). Пластическая деформация реальных материалов аппроксимируется этими и др. моделями лишь на отдельных стадиях (рис.). Точка  $a$  соответствует пределу пропорциональности (пределу применимости модели «идеально упругого тела»). Остаточная деформация обнаруживается после достижения предела упругости в точке  $b$ . При достижении значения, соответствующего верхнему пределу текучести (точке  $c$ ), напряжение быстро снижается до значения нижнего, или физ., предела текучести (точка  $c_1$ ) и сохраняется почти неизменным в пределах площадки текучести. Эта площадка аппроксимируется моделью «идеально пластического тела», но фактически соответствует области распространения вдоль образца *полос Чернова — Людерса*. Когда эти полосы покроют весь образец, на кривой напряжение — деформация появляется участок *деформационного упрочнения*, хотя сам процесс упрочнения начинается раньше и следует за движущимся фронтом полос Чернова — Людерса. Макс. значение напряжения деформации (точка  $d$ ) соответствует условному пределу прочности  $\sigma_B = P_d/F_0$  ( $P_d$  — нагрузка в точке  $d$ ;  $F_0$  — начальная площадь поперечного сечения образца) при равномерном относительном удлинении  $\delta_p = (l_d - l_0)/l_0$  ( $l_d$  — длина образца в точке  $d$ ;  $l_0$  — начальная длина образца) и равномерном сужении поперечного сечения  $\psi_p = (F_0 - F_d)/F_0$ .

Зависимость пластической деформации ( $l_0$  — начальная длина рабочей части образца) малоуглеродистой стали от внешнего напряжения.



$F_0$  ( $F_d$  — площадь поперечного сечения образца в точке  $d$ ). Дальнейшее деформирование приводит к образованию шейки, в к-рой локализуется последующая пластическая деформация вплоть до разрушения (точка  $e$ ). При этом фиксируются относительное удлинение  $\delta_e = (l_e - l_0)/l_0$  ( $l_e$  — длина образца в момент разрушения), полное относительное сужение шейки  $\psi_z = (F_0 - F_e)/F_0$  ( $F_e$  — площадь поперечного сечения шейки в момент разрушения) и истинный предел прочности  $S_k = P_e/F_e$  ( $P_e$  — нагрузка на образец в момент разрушения). Если прервать деформирование образца из малоуглеродистой стали после достижения нижнего предела текучести и подвергнуть его сразу повторному нагружению, не наблюдается «зуба текучести» (участок  $bcd$  на рис.). Он появляется снова, если повторное испытание провести через нек-рое время. Это явление получило название деформационного старения. Физ. теория рассматривает механизмы необратимого изменения формы различных твердых материалов с учетом их атомной структуры. Так, пластичность аморфных материалов (напр., стекла) соответствует вязкому механизму и определяется вероятностью релаксационных (см. *Релаксация*) перегруппировок атомов и молекул. Пластичность кристаллов связана с образованием, перемещением и взаимодействием *дефектов в кристаллах*. Она реализуется с помощью вязкого (диффузионного), сдвигового или двойникового механизма. Вязкий механизм обусловлен образованием и направленным перемещением точечных дефектов (в основном, *вакансий*). Его наблюдают при  $t$ -рах, близких к точке плавления материала, и низком уровне напряжений. Сдвиговый механизм связан с образованием и перемещением полных *дислокаций* и наблюдается в широком интервале  $t$ -р — от точки плавления до субгелиевых. Двойниковый механизм связан с образованием и ростом деформационных двойников (см. *Двойниковая структура*) или в конечном счете с движением частичных дислокаций. Вероятность проявления этого механизма возрастает с понижением  $t$ -ры и энергии дефектов упаковки. Физ. теория П. м.

объясняет наличие резкого предела текучести взаимодействием дислокаций с примесями, образующими скопления т. н. атмосферы Коттрелла. Чтобы оторвать дислокации от скоплений, необходимо приложить большее мех. напряжение, чем то, к-рое необходимо для их последующего перемещения. Деформационное старение является результатом восстановления скоплений путем *диффузии* атомов примесей. Кроме малоуглеродистой стали, резкий предел текучести наблюдается в *поликристаллах* молибдена, содержащих азот, а также в *монокристаллах* германия, цинка, кадмия и бета-латуни с примесями. У большей части материалов не удается зафиксировать величину напряжения, при к-ром начинается пластическое деформирование, и тогда определяют условный предел текучести. Пластичность зависит от структуры и природы межатомной связи. Так, у аморфных материалов при относительно низких  $t$ -рах она наименьшая. Среди материалов с кристаллической структурой пластичность растет с переходом от ковалентной связи к металлической (напр., белое олово более пластично, чем серое). У металлов с *ранецентрированной кубической* решеткой пластичность выше, чем у металлов с *объемноцентрированной кубической* решеткой (см. *Структура металла*). Металлы с *гексагональной* плотноупакованной решеткой занимают промежуточное положение. При данном типе решетки пластичность выше у монокристаллов. Однако у поликристаллов с *полиэдрической структурой* она растет с ее измельчением, напр. вследствие *рекристаллизационного отжига*. Пластичность увеличивается с повышением  $t$ -ры практически у всех материалов, но особенно сильно у аморфных. Однако при нагреве иногда наблюдаются «провалы» пластичности. Частицы второй фазы, особенно когерентные (см. *Старение металлов*), как правило, повышают предел текучести и уменьшают относительное удлинение и полное относительное сужение шейки; наличие же одновременно когерентных частиц второй фазы и некогерентных

дисперсных включений приводит к практически важному сочетанию высоких значений предела текучести и относительного удлинения. Такую структуру получают либо частичным перестариванием стареющего сплава, либо предварительным его *модифицированием* в жидком состоянии. Пластичность металлов снижается при наличии *остаточных напряжений*. Повышают их пластичность, используя процессы *возврата кристаллов*. Пластичность некоторых материалов анизотропна (см. *Анизотропия*). В большинстве случаев она связана с наличием текстуры, к-рую можно изменить в результате *рекристаллизации*. Как правило, материалы с *омогенной структурой* пластичнее, чем материалы с *гетерогенной структурой*. Исключения составляют, напр., *сверхпластичные материалы* с гетерогенной структурой, характеризующиеся большими значениями равномерного удлинения. Пластичность определяют, используя *испытания материалов механические*. Для наиболее пластичных материалов применяют обычно испытания на растяжение. Статические испытания позволяют определить предел текучести, равномерное и полное относительное удлинение, а также равномерное сужение при разных т-рах. В условиях высоких т-р, кроме того, определяют скорость ползучести. Динамические испытания на растяжение дают возможность оценить зависимость пластичности от скорости нагружения. При ударном растяжении определяют ударную вязкость, а также относительные динамические удлинения  $\delta_d$ , сужение  $\psi_d$  и норм. напряжение при динамической нагрузке  $\sigma_d = a/\delta_d$ , где  $a$  — работа разрушения при ударном растяжении. Испытания на кручение имеют преимущества для материалов с умеренной пластичностью. При статическом испытании цилиндрического образца диаметром  $d$  и рабочей длиной  $l_0$  мерой пластичности является величина относительного сдвига  $\gamma = \varphi_R d/l_0$ , где  $\varphi_R$  — полный угол закручивания. Если оценивают пластичность проволоки, испытания на скручивание до разрушения обычно

проводят с переменной направлением деформирования. Статическое кручение при высоких т-рах позволяет определить пластичность, к-рую необходимо придать *нержавеющей стали*, из к-рой прошивкой изготавливают бесшовные трубы. Динамические испытания на кручение чувствительны к небольшим изменениям пластичности (напр., при низком *отпуске* закаленной стали), однако не получили широкого распространения из-за сложности оборудования. Статические испытания на изгиб — основные для материалов с низким уровнем пластичности, напр. для серого *литейного чугуна*. Характеристикой П. м. является макс. стрела прогиба. У тонких образцов и более пластичных материалов определяют число перегибов до разрушения. Проба на перегиб (наряду с пробой на скручивание) имеет важное значение для оценки пластичности проволоки, при испытании к-рой на растяжение трудно определить относительное удлинение и полное относительное сужение. Широко применяют динамические испытания на изгиб для мн. классов материалов в связи с простотой методики. Статические испытания на сжатие применяют для оценки пластичности наименее пластичных материалов. Характеристикой П. м. в этом случае является относительное укорочение образца до момента появления первой трещины. Технологическую пластичность материалов, обрабатываемых давлением в условиях сложного напряженного состояния, оценивают приблизительно с помощью т. н. показателей пластичности, представляющих собой нек-рую комбинацию характеристик, определяемых при испытаниях на растяжение. Из *технологических проб* чаще всего используют пробу на продавливание парового штампера через листовой материал, закатый по кольцевой поверхности, до появления трещины. Мерой П. м. в этом случае является число Эриксона — глубина выдавленной лунки в миллиметрах. Применяют также испытание металлов прокаткой на клин в вальках переменного сечения. Осмотром поверхности клина устанавливают, при каком обжатии появляются *рванины*. Такое обжатие наз. пределом пластичности. Нашел применение также способ

определения пластичности металла при прокатке, заключающийся в том, что клиновидный образец прокатывают на гладкой бочке и замеряют относительное деформирование образца в момент появления боковых трещин. Технологические пробы лишь приблизительно моделируют натурные деформации и напряжения при обработке давлением полуфабрикатов. К тому же ограниченные возможности визуального выявления трещин и рванин приводят к завышенной оценке предельной пластичности. Вследствие этого разработаны способы определения предельной пластичности металла при обработке давлением полуфабрикатов (труб, проволоки и др.). Так, сочетанием калориметрического анализа и волюмометрического анализа (или дилатометрического анализа) устанавливают образование микротрещин. Ранние стадии возникновения субмикротрещин при деформировании изделий обнаруживают с помощью акустической эмиссии (см. Акустическая дефектоскопия).

Лит.: Некоторые вопросы физики пластичности кристаллов. М., 1960; Губкин С. И. Пластическая деформация металлов, т. 1—3. М., 1961; Инденбом В. Л., Орлов А. Н. Физическая теория пластичности и прочности. «Успехи физических наук», 1962, т. 76, в. 3; Герцрик Н. С. Д. (и др.). Физические основы прочности и пластичности металлов. М., 1963; Качанов Л. М. Основы теории пластичности. М., 1969; Третьяков А. В., Трофимов Г. К., Гурьянова М. К. Механические свойства сталей и сплавов при пластическом деформировании. Справочник. М., 1971; Гринев В. Н., Гаврилюк В. Г., Мешков Ю. Я. Прочность и пластичность холоднодеформированной стали. К., 1974.

Л. Н. Лариков.

2) Пластичность минералов — свойство минералов принимать новые форму и размеры под влиянием нагрузки или внутр. напряжений, устойчиво сохраняя их после прекращения его действия. В процессе пластического деформирования части кристалла смещаются относительно друг друга на субмикроскопическом уровне (чаще всего скольжением или двойникованием). Макроскопически же сплошается кристалла при этом не нарушается. По физ. природе П. м. может быть охарактеризована как способность минералов к релаксации напряжений. Поэтому она противоположна хруп-

кости. Появлению пластической деформации предшествует более или менее четко выраженная упругая деформация. Минерал начинает деформироваться пластически, когда напряжения деформирования превысят предел упругости. После этого (при постоянной нагрузке) начинает проявляться текучесть, которая при испытании, напр., микротвердости уменьшается. Для разных кристаллографических плоскостей и направлений величина предела текучести неодинакова, т. е. пластичности, как и др. св-вам кристаллов, присуща анизотропия. Самая высокая П. м. (самый низкий предел текучести) у минералов с высокосимметричными кристаллическими структурами (с большим к-вом систем скольжения) и неориентированными связями атомов, напр. у самородных металлов (меди, серебра, золота, платины и др.) с кубическими гранцентрированными решетками и металлической связью. Так, критическое скалывающее напряжение у серебра на плоскости {111} в направлении [110] составляет 0,060 кгс/мм<sup>2</sup>. Для тех же систем скольжения у золота и меди оно повышается соответственно до 0,092 и 0,100 кгс/мм<sup>2</sup>. Меньшая П. м. у минералов с промежуточными ионноковалентными связями. Их П. м. по мере увеличения степени ковалентности понижается от галоидов (сульфина, галита и др.) к сульфидам (галениту), окислам (магнетиту, кварцу, корунду) и др. У галита, напр., предел текучести 0,4—0,5 кгс/мм<sup>2</sup>. Среди минералов одного класса (напр., сульфидов, окислов) наименее пластичные характеризуются наряду с более прочными связями несовершенством систем скольжения (пирит, кварц). П. м. растет с повышением т-ры, всестороннего сжатия и уменьшением скорости деформирования. Это св-во минералов чаще всего оценивают, испытывая их на твердость по восстановленным отпечаткам: чем меньше твердость, тем больше пластичность.

Лит.: Иоффе А. Ф. Физика кристаллов. М.—Л., 1929; Классен-Неклюдова М. В. Пластические свойства и прочность кристаллов. Л.—М., 1933; Понареных А. С. Кристаллохими-

ческая классификация минеральных видов. К., 1966; Юшкин Н. П. Механические свойства минералов. Л., 1971. Степанов А. В. Основы практической прочности кристаллов. М., 1974; Онищенко Н. Я., Поваренных А. С. О хрупкости минералов. «Геологический журнал», 1974, т. 34, № 4.

Н. Я. Онищенко.

**ПЛАТИНА** (Platinum; исп. platino, platina, от plata — серебро), Pt — хим. элемент VIII группы *периодической системы элементов*; ат. п. 78, ат. м. 195,09. В соединениях проявляет степени окисления гл. обр. +2 и +4, реже +1, +3 и +6. Серебристо-белый металл, в порошке — серого цвета. Природная Pt — смесь изотопов  $^{190}\text{Pt}$  (0,0127%),  $^{192}\text{Pt}$  (0,78%),  $^{194}\text{Pt}$  (32,9%),  $^{195}\text{Pt}$  (33,8%),  $^{196}\text{Pt}$  (25,2%) и  $^{198}\text{Pt}$  (7,23%), из к-рых изотопы  $^{190}\text{Pt}$  и  $^{192}\text{Pt}$  радиоактивны, их периоды полураспада соответственно  $5,4 \cdot 10^{11}$  и  $10^{15}$  лет. Получены радиоактивные изотопы с массовыми числами 174—189, 191, 193, 195, 197, 199—201, из них важнейшие — изотопы  $^{197}\text{Pt}$  и  $^{199}\text{Pt}$ . Pt была известна еще в древности (Египет, Эфиопия и др.). В середине 18 в. образцы платины самородной были привезены в Европу. Создание методов получения ковкой Pt. относится к первой половине 19 в. Плавленную Pt. впервые получили франц. ученые А. Сент-Клер Девиль и А. Дебре. Pt. — очень редкий элемент, содержание ее в земной коре  $1 \cdot 10^{-6} \%$ . Встречается в природе гл. обр. в виде сплавов с железом, палладием, иридием, родием, медью и никелем, в к-рых ее содержание составляет от 65 до 94%. Из минералов самородной Pt. наиболее распространены поликсен, ферроплатина и палладистая платина. Известны также минералы — соединения Pt., напр. сперрит  $\text{PtAs}_2$ , куперит  $\text{PtS}$  и бреггит (Pt, Pd, Ni) S. Кристаллическая структура Pt. кубическая гранецентрированная, типа меди, с периодом решетки  $a = 3,9233 \text{ \AA}$  (т-ра  $24^\circ \text{C}$ ). Плотность (т-ра  $20^\circ \text{C}$ )  $21,45 \text{ г/см}^3$ ,  $t_{\text{пл}} 1769^\circ \text{C}$ ;  $t_{\text{кип}} 3800^\circ \text{C}$ ; удельная теплоемкость  $0,0317 \text{ кал/г} \cdot \text{град}$  (т-ра  $25^\circ \text{C}$ ); коэфф. теплопроводности  $0,17447 \text{ кал/см} \cdot \text{сек} \cdot \text{град}$  (интервал т-р  $0—100^\circ \text{C}$ ); коэфф. линейного расширения (интервал т-р  $0—100^\circ \text{C}$ )

$9,4 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$ ; удельное электрическое сопротивление (т-ра  $25^\circ \text{C}$ )  $10,3 \text{ мком} \cdot \text{см}$ ; температурный коэфф. электр. сопротивления (интервал т-р  $0—100^\circ \text{C}$ )  $0,003927 \text{ град}^{-1}$ . П. парамагнитна. Ее удельная магнитная восприимчивость при комнатной т-ре  $0,971 \cdot 10^{-6}$ . Давление насыщенного пара Pt. при т-рах  $1500$  и  $1750^\circ \text{C}$  соответственно  $10^{-6}$  и  $10^{-4} \text{ мм рт. ст.}$  У отожженной Pt. модуль норм. упругости  $17\,320 \text{ кгс/мм}^2$ ; модуль сдвига  $6700 \text{ кгс/мм}^2$ ; предел прочности на растяжение  $14,0 \text{ кгс/мм}^2$ ; относительное удлинение платины от 30 до 50%;  $HV = 37—48$  (по данным разных авторов). Чистая Pt. — один из наиболее пластичных металлов. Она легко поддается ковке, штампованию, может быть прокатана в фольгу (толщиной до  $0,0025 \text{ мм}$ ) и протянута в проволоку (диаметром  $0,001 \text{ мм}$ ); ее можно полировать и сваривать. Примеси, даже незначительные, уменьшают пластичность и повышают твердость металла. Холодное деформирование заметно упрочняет Pt., относительное удлинение обработанной Pt. снижается до 1—2%, а  $HV$  возрастает до 90—95. При последующем отжиге металл опять становится более мягким и пластичным. Все легирующие добавки в области твердых растворов, особенно металлы с гексагональной плотноупакованной структурой, упрочняют Pt., твердость ее увеличивается в 2—2,5 раза. Pt. относится к числу наиболее коррозионностойких металлов (см. Коррозия металлов). При комнатной т-ре не взаимодействует с минеральными и органическими к-тами, но легко растворяется в «царской водке» и медленно реагирует с кипящей серной к-той. Корродирует в расплавленных щелочах (особенно при наличии кислорода и др. окислителей), окислах, цианидах и сульфидов щелочных металлов. При нагревании на воздухе практически не окисляется. Порошкообразная Pt. может быть окислена при нагревании (температура  $500^\circ \text{C}$ ) в среде кислорода под давлением 8 ат. Выше т-ры  $500^\circ \text{C}$  при давлении кислорода 1 ат все окислы Pt. неустойчивы. При нагревании Pt. реагирует с галогенами (жидкий бром медленно разъедает ее



при комнатной т-ре), серой, селеном, фосфором, кремнием и др. неметаллами, образуя (в зависимости от т-ры) галогениды состава  $PtX_2$ ,  $PtX_3$  и  $PtX_4$ , сульфиды  $PtS$  и  $PtS_2$ , селенид  $PtSe_2$  и др. С азотом и водородом П. не взаимодействует и практически не растворяет их. В виде черни хорошо адсорбирует газы (при комнатной т-ре один объем П. поглощает 114 объемов водорода). П. образует многочисленные комплексные соединения как катионного, напр. аммиакаты  $[Pt(NH_3)_6]X_4$  и  $[Pt(NH_3)_2]X_2$ , так и анионного, напр.  $K_2[Pt(NO_4)_4]$ , типа. При растворении хлорной платины  $PtCl_4$  в соляной к-те образуется платинохлористоводородная кислота  $H_2[PtCl_6]$ . Практическое значение в аффинаже металла имеет хлороплатинат аммония  $(NH_4)_2[PtCl_6]$  — практически нерастворимые в воде и концентрированных растворах  $NH_4Cl$  кристаллы желтого цвета. Мелкоизмельченная П., обладая высокой каталитической активностью, служит катализатором многих хим. реакций. П. сплавляется с большинством металлов, часто образуя с ними широкие области твердых растворов и многочисленные промежуточные фазы со структурами типа  $CsCl$ ,  $FeSi$ ,  $NiAs$ ,  $CrB$ ,  $CuAu$ ,  $AuCd$ ,  $Cu_3Au$ ,  $TiNi_3$ ,  $Cr_3Si$ ,  $MoSi_2$ , Лавеса фазы и др. Осн. сырьем для получения П. служат самородная платина и концентраты платиновых металлов, получаемые после переработки анодных шламов электролиза никеля и меди. Концентраты растворяют в «царской водке», сначала на холоду, а затем при т-ре  $110-120^\circ C$ , и П. переходит в раствор в виде  $H_2[PtCl_6]$ . Затем растворы подвергают «доводке» — избирательному восстановлению прирдии и палладия до низших валентностей (соответственно  $+3$  и  $+2$ ), и после выделения золота с помощью  $FeSO_4$  П. осаждают в виде хлороплатината аммония. Осадок промывают, высушивают и прокаливают при т-ре  $800^\circ C$ , получая платиновую губку чистотой  $99,7-99,8\%$ . Для получения более чистого металла губку растворяют в «царской водке» и переосаждают хлороплатинат аммония. После его прокаливания чистота губки достигает  $99,94\%$ . Если необходимо, ее подвергают дополнительной очистке зонной плав-

кой. П. выпускают в виде порошков, слитков, жести, фольги, проволоки и различных изделий (напр., тиглей, чашек для выпаривания). Плавят П. и ее сплавы в основном в высокочастотных индукционных печах (используя тигли из двуокиси циркония, электроплавленной окиси магния или окиси алюминия), а также в электродуговых печах. Плавку чаще всего ведут в вакууме или инертной среде. Большинство полуфабрикатов и изделий из П. и ее сплавов получают, применяя различные виды обработки давлением (прокатку, ковку, штампование, волочение) в холодном состоянии с промежуточными отжигами. П. и ее сплавы с иридием, родием, палладием, рутением, золотом, серебром, медью, кобальтом и др. используют при изготовлении коррозионностойкой аппаратуры (котлов, реторт, перегонных аппаратов и т. п.), измерительных приборов, лабораторной посуды, фильер в производстве стекловолокна, искусственного и синтетического волокон, сосудов для плавки и разливки чистого оптического стекла. Катализаторы из П. и ее сплавов в виде каталитических сеток, черни или губчатой П. являются одними из наиболее активных и применяются в произ-ве минеральных к-т (напр., азотной), в риформинг-процессе, в органическом синтезе. Традиционная область использования П. — изготовление термпар и термометров сопротивления. Сплавы П. служат материалом для произ-ва слаботочных и мощных электр. контактов, высокотемпературных (до  $1800^\circ C$ ) электр. нагревателей, электросопротивлений для прецизионных приборов (напр., потенциометров), постоянных магнитов (сплав П. с кобальтом), медицинских инструментов, ювелирных изделий, в качестве тугоплавких припоев. Платиной покрывают детали точных приборов, хим. и электротех. аппаратуры, электроды, хирургические инструменты (см. Платинирование). Соли П., напр.  $K_2[PtCl_4]$ , применяют в фотографии. Нек-рые из них, напр.  $Ba[Pt(CN)_4] \cdot 4H_2O$ , — для создания экранов, флюоресцирующих под действием рентгеновских лучей.

*Лит.:* Головин В. А., Ульянова Э. Х. Свойства благородных металлов и сплавов (Справочник). М., 1964; Масленников И. Н., Чугаев Л. В. Металлургия благородных металлов. М., 1972; Савицкий Е. М. [и др.]. Металловедение платиновых металлов. М., 1975; Справочник по редким металлам. Пер. с англ. М., 1965; Tugwell G. L. Uses for noble metals in industry. «Metal progress», 1965, v. 87, № 6; Ремис Г. Курс неорганической химии, т. 2. Пер. с нем. М., 1974. Г. Д. Штеня.

**ПЛАТИНА САМОРОДНАЯ**, Pt — минерал класса самородных металлов. К группе П. с. относятся минералы, представляющие собой природные твердые растворы платины, железа, иридия, палладия, родия, осмия, реже — золота, никеля и меди. Наиболее распространенный минерал — поликсен, содержащий 80—88% Pt; 5—11% Fe; 1—4% Ir; 0,1—1,0% Pd; 0,1—0,8% Rh; 0—0,8% Cu, никеля — до десятых долей процента. Кроме того, известны: ферроплатина (15—19% Fe, 3% Cu), палладистая платина (7—40% Pd), иридийстая платина (6—7% Ir), родистая платина (4—6,8% Rh), купроплатина (7,7—14% Cu, 12—17% Fe) и никелистая платина (до 3,8% Ni). Минералы П. с. кристаллизуются в гексоктаэдрическом виде кубической сингонии и характеризуются координационной структурой. Встречаются в виде отдельных зерен, сплошных масс (самородков), реже — мелких кристаллов. Масса самородков из россыпей достигает 8—9 кг. Известны кристаллы кубического габитуса, обычно искаженные, удлиненные по оси 4-го порядка, псевдоромбические кристаллы. Двойники прорастания и срастания по {111}. Спайность отсутствует (см. *Спайность минералов*). Плотность 15—19 г/см<sup>3</sup>. Твердость 4—4,5 (придистой платины 5—6),  $H = 329-397$  кгс/мм<sup>2</sup>. Минералы ковкие. Цвет — от серебристо-белого до стальнo-серого (см. *Цвет минералов*). Блеск металлический (см. *Блеск минералов*). Излом неровный, крючковатый (см. *Излом минералов*). Непрозрачны. В полированных шлифах в отраженном свете серебристо-белые. Отражательная способность: для зеленых лучей — 70%, оранжевых — 73, красных — 70%. Показатель преломления (в зависимости от длины

волны света) от 1,6 до 2,10. Растворяются в «царской водке». Температура плавления чистой платины — 1773,5° С, при наличии железа, никеля, меди и палладия т-ра плавления понижается, при наличии иридия и редкоземельных элементов — повышается. Некоторые разновидности (ферроплатина, купроплатина) сильно магнитны. Поликсен встречается в магматических месторождениях, связанных с ультраосновными породами в ассоциации с хромшпинелидами, оливином, гранатами и др. Палладистая, родистая и никелистая платины генетически связаны с осн. изверженными породами, содержащими медноникелевые сульфиды. Поликсен в процессе серпентинизации ультраосновных пород претерпевает хим. изменение, обогащаясь медью, железом и никелем с образованием реакционных каемок купроплатины, ферроплатины и никелистой платины. При экзогенных процессах в результате разрушения некоторых минералов П. с. (поликсена, купроплатины, палладистой платины и др.) в зоне окисления возникает почти чистая платина в виде коллоидных выделений. Мелкие конкреционные, иногда ясно столбчатитовые формы с лучистым строением в разрезе встречаются в россыях Бразилии как продукт выщелачивания платины из коллоидного раствора. Минералы П. с. находят применение в промышленности благодаря высокой хим. стойкости, электропроводности и тугоплавкости. Их используют также в ювелирном и зубоврачебном деле.

*Лит.:* Бетехтин А. Г. Платина и другие металлы платиновой группы. М.—Л., 1935; Минералы. Справочник, т. 1. М., 1960; Лазаренко Е. К. Курс минералогии. М., 1971. А. А. Ясинская.

**ПЛАТИНИРОВАНИЕ** — нанесение на поверхность металлических изделий слоя платины. Осн. способ П. — электроосаждение платины из фосфатных и цис-диаминодипитритных электролитов. Фосфатные электролиты готовят из хлорной платины, двузамещенного ортофосфата аммония и двузамещенного ортофосфата натрия. Т-ра электролита около 70° С, плотность тока не более 0,1 а/дм<sup>2</sup>. Цис-диаминодипитритный электролит получают растворением цис-диштродиаминоплатины в 5%-ном аммаке с образованием тетра-

иниоплатинирута. Если в растворе аммиака содержится от 2 до 10 г/л платины, хорошие осадки можно получить при плотности тока 0,3—1 а/дм<sup>2</sup> и т-ре 18—95° С. Применение платинирования ограничено в связи с пористостью создаваемых покрытий даже при значительной их толщине.

Лит.: Вячеславов П. М. [и др.]. Гальванотехника благородных и редких металлов. М., 1970; Лайнер В. И. Защитные покрытия металлов. М., 1974.

В. И. Лайнер.

**ПЛАТИНИТ** — композиционный материал, представляющий собой двухслойную проволоку, внутренняя часть которой состоит из сплава никеля с железом, а внешняя — из меди. Разработан (1913) в США. Назв. связано с использованием этого материала (для соединения со стеклом) вместо *платины*. В СССР для

Плены (темные участки) в магниевом чугуна, X 5.



изготовления П. используют сплав марки 43Н (42,5 — 44% Ni; ≤ 0,3% Mn; ≤ 0,3% Si; ≤ 0,03% C; 0,02% S; < 0,02% P; ≤ 0,1% Cu; остальное — железо). Плотность П. 8,3—8,4 г/см<sup>3</sup>; средний (т-ра 20—100° С) радиальный температурный коэфф. линейного расширения (8 ÷ 10) 10<sup>-6</sup> град<sup>-1</sup>, осевой — (6 ÷ 7,3) 10<sup>-6</sup> град<sup>-1</sup>, электрическое сопротивление (т-ра 20° С) 0,05 ом·мм<sup>2</sup>/м. Полуфабрикаты из сплава марки 43Н, выпускаемые в виде прутков диаметром 5 мм, используют для изготовления внутренней части проволоки. П. изготовляют электролитическим и «трубным» методами. Электролитический метод состоит в нанесении на прутки слоя меди из раствора и последующем волочении; «трубный» метод — в соединении пайкой латуны медной трубки с сердечником из сплава марки 43Н и последующем волочении до необходимых размеров. Для окончательной отделки проволоки применяют газовое *борирование*, к-рое заключается в нанесении на ее поверхность сплошной стекловидной пленки. П. используют для изготовления герметичных спаев со стеклами марок С-87-1, С-90-1, С-89-5 и др., в радиотехнической и электронной промышленности.

Лит.: Гладков А. С. [и др.]. Металлы и сплавы для электровакуумных приборов. М., 1969; Э с п е В. Технология электровакуумных материалов, т. 1. Пер. с нем. М.—Л., 1962. А. И. Захаров.

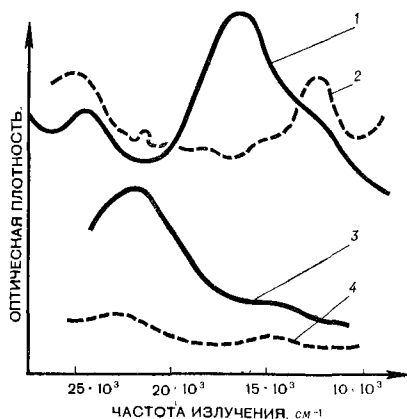
**ПЛЁНЫ** (от лат. *plenus* — полный, плотный) — тонкие шлаковые или окисные пленки, нарушающие сплошность металла. Толщина П. — от одного до нескольких сот микрометров, в массивных отливках и слитках — 1 мм и более. Остальные размеры П. соизмеримы с размерами отливки. П. образуются преим. на поверхности расплава в разливочных ковшах, на поверхности струи или заполненной металлом формы (изложницы). Частично они прилипают к поверхности форм (изложниц). В деформируемых сплавах П. появляются вследствие деформирования легкоплавких *шлаковых включений* и несваривания дефектов усадочного происхождения (*раковин, пор*). Воз-

никновению П. способствуют окислительная среда (воздух), контактирующая с расплавом, и наличие элементов (напр., алюминия, титана, хрома), образующих с кислородом термодинамически стойкие окислы. На окисных П. выделяются содержащиеся в расплаве шлаковые включения, в результате чего изменяется их хим. состав. Так, в П. магниевого чугуна обнаруживаются окислы и сульфиды магния, покрывающиеся в процессе кристаллизации графитными выделениями. Соединения магния с серой способствуют стабилизации П. Прочностные характеристики материала, пораженного П., снижаются в несколько раз вплоть до полной потери прочности и ударной вязкости. Материал разрушается по П. как по самому непрочному участку. П. наблюдают в изломе как участки без металлического блеска (рис. с. 197). В сплавах железа они обычно серого или черного цвета. Если металл не деформирован, поверхность П. морщинистая. Поверхностные П. распознают невооруженным глазом, особенно после зачистки наждаком. Глубокозалегающие П. выявляют разрушающими методами контроля. Кроме того, их обнаруживают методами магнитной дефектоскопии и ультразвуковой дефектоскопии. Образование П. предотвращают, разливая сплавы в защитных средах или в вакууме, в условиях миним. контакта с воздухом при определенных температурных режимах. Эффективные методы борьбы с окисными П. — обработка расплава активными шлаками, разливка под шлаком и т. д. Обработка расплавов небольшим количеством кальция или церия (до 0,3%) изменяет физико-химические св-ва окислов (смачиваемость, вязкость), тем самым способствуя их удалению. Образование внутренних П. предотвращают, предохраняя сплавы от скоплений неметаллических (шлаковых) включений, раковин и пор. П. в поверхностных слоях, в верхней части отливки удаляют механически (обдиркой).

Лит.: Плотинский Л. Е. Устранение плен в стальных отливках. М., 1958; Ефимов В. А. Стальной слиток. М., 1961. И. Г. Нейжко.

ПЛЕОХРОИЗМ (от греч.  $\pi\lambda\acute{\epsilon}\omega\nu$  — больше и  $\chi\rho\acute{o}\varsigma$  — цвет) — свойство минералов различным образом поглощать свет или менять свою окраску по различным кристаллографическим направлениям. Является частным случаем цвета минералов и может рассматриваться как неотъемлемая особенность этого физ. св-ва. Визуально различают П. с изменением интенсивности цвета и П. с резким изменением цвета. В минералогии и петрографии для характеристики П. в шлифах применяют термин «схема абсорбции», выражающий интенсивность оптического поглощения (окраски) по различным осям оптической индикатрисы ( $N_g$ ,  $N_m$  и  $N_p$ ). «Прямая схема абсорбции», типичным носителем к-рой является биотит, отвечает макс. поглощению по  $N_g$  (цвет биотита темно-бурый) и миним. поглощению по  $N_p$  (цвет биотита светло-желтый), т. е.  $k_\lambda(N_g) > k_\lambda(N_p)$ , где  $k_\lambda$  — коэфф. поглощения света в минерале. «Обратная схема абсорбции», типичным носителем к-рой является тетраферрифлогопит (см. Флогопит), отвечает миним. поглощению по  $N_g$  (цвет тетраферрифлогопита светло-бурый) и макс. поглощению по  $N_p$  (цвет тетра-

Зависимость оптической плотности плеохроирующих минералов от частоты излучения (поляризованный спектр поглощения): вириант — синий при  $e \parallel N_g$  (1) и желто-зеленый при  $e \perp N_g$  (2); драгит — красно-коричневый при  $e \perp N_p$  (3) и бледно-желтый при  $e \parallel N_p$  (4).



феррифлогопита темно-красно-коричневый), т. е.  $k_\lambda(N_g) < k_\lambda(N_p)$ . Физ.

природа П. связана с особенностями оптических спектров поглощения минералов, в частности с дихроизмом (изменением интенсивности в зависимости от ориентации вектора поляризованного света  $\epsilon$ ) наиболее интенсивных полос поглощения, обуславливающих цвет кристалла. Чаще всего дихроизмом обладают полосы поглощения, связанные с электронными переходами, с переносом заряда типа лиганды  $\rightarrow$  металл и металл  $\rightarrow$  металл. Полоса переноса заряда металл  $\rightarrow$  металл возникает, когда вектор  $\epsilon$  совпадает с направлением перекрытия  $d$ -орбиталей двух соседних разнозарядных ионов железа, титана и др. элементов (рис.). Характерный (в зеленовато-синих тонах) П. щелочных амфиболов, виванита, кордиерита, нек-рых флогопитов, хлоритов и др. минералов обусловлен дихроизмом полосы переноса заряда  $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$  (см. рис., 1, 2). Красновато-коричневый П. андалузита, драгита и др. минералов, содержащих титан, обусловлен дихроичными св-вами полосы переноса заряда  $Ti^{3+} \rightarrow Ti^{4+}$  (см. рис., 3, 4). Дихроизмом характеризуется полоса переноса заряда  $O^{2-} \rightarrow Fe^{3+}$ , обуславливающая цвет п плеохроизм окислов железа, пироксенов, слюды и др. минералов, содержащих ионы  $Fe^{3+}$ . При этом интенсивность полосы переноса заряда  $O^{2-} \rightarrow Fe^{3+}$  зависит от ориентации вектора  $\epsilon$  и направлений кратчайших связей  $O-Fe$  в структуре минерала. В форм. флогопите и биотите кратчайшие связи  $O-Fe$  расположены в плоскости октаэдрического слоя (параллельно плоскости спайности минералов), что обуславливает появление полосы переноса заряда при  $\epsilon \parallel (001)$ . В тетраферрифлогопите, содержащем ионы  $Fe^{3+}$  в тетраэдрах, заряд переносится в направлении, перпендикулярном (001), чем объясняется «обратная схема абсорбции» этого минерала. Для спектров кристаллического поля (полос  $d-d$ -переходов) ионов переходных элементов группы железа дихроизм полос поглощения связан с локальной симметрией координационных полиэдров, содер-

жащих хромоформные пошы. Интенсивность и спектральное положение полос  $d-d$ -переходов, обуславливающих цвет кристаллов, зависят от взаимной ориентации осей кристаллического поля и вектора поляризации. П., обусловленный изменением интенсивности этих полос, характерен для мн. минералов меди, титана (напр., рутила), хрома и др. При исследовании минералов под микроскопом П. имеет большое значение как один из диагностических признаков. Нек-рые минералы, обладающие отчетливым П. в кристаллах, используются как драгоценные камни.

Лит.: Лазаренко Е. К. Курс минералогии. М., 1971; Марфунин А. С. Введение в физику минералов. М., 1974; Faуe G. H., Mаnniнг P. G., Nicksel E. H. The polarized optical absorption spectra of tourmaline, cordierite, chloritoid and vivianite: ferrous-ferric electronic interaction as a source of pleochroism. «The American Mineralogist», 1968, v. 53, № 7—8; Burns R. G. Mineralogical applications of crystal field theory. Cambridge, 1970. А. Н. Платонов.

**ПЛИТКИ КЕРАМИЧЕСКИЕ** — плитки из керамических материалов. Впервые применены (2 в. до н. э.) в Древней Греции и Древнем Риме. Различают П. к. для внутренней облицовки, для полов и фасадные (см. вклейку между сс. 208—209). Плитки для внутренней облицовки подразделяют по форме: квадратные ( $100 \times 100$  и  $150 \times 150$  мм), прямоугольные ( $150 \times 25$ ;  $150 \times 75$  и  $150 \times 100$  мм) и фасонные (угловые, карнизные, плинтусные); по виду лицевой поверхности: гладкие и рифленые; по цвету: белые и цветные. Сырьем для изготовления плиток служат беложгущиеся глины, каолин, кварцевый песок, полевые шпаты, пегматиты, мрамор и др. материалы, часто в различных сочетаниях. Наибольшее распространение получили плитки из фаянсовых масс, покрытые прозрачной или непрозрачной (глухой) глазурью. Для приготовления глазури применяют циркон, доломит, углекислый барий и др., для ее окраски во фритту вводят пигменты. Произ-во плиток заключается в полусухом прессовании сырьевых порошков (влажностью 8%) на колленорычажных, фрикционных или гидравличе-

ских прессах (давление равно до  $250 \text{ кгс/см}^2$ ); сушке образовавшихся полуфабрикатов в туннельных, конвейерных или радиационных сушилках (т-ра  $85\text{--}90^\circ \text{C}$ ) и обжиге высушенных полуфабрикатов в туннельных или роликовых печах (т-ра  $1000\text{--}1200^\circ \text{C}$ ). Глазурование — пульверизацией или поливом. Водопоглощение плиток не более 16%. Плитки такого типа применяют в жилых, общественных и пром. зданиях, где необходима особая чистота, а также в помещениях с повышенной влажностью (в больницах, столовых и т. д.). Плитки для полов подразделяют по размеру: обычные ( $100 \times 100 \text{ мм}$ ), мозаичные ( $22 \times 22$  и  $48 \times 48 \text{ мм}$ ) и крупноразмерные ( $150 \times 150 \text{ мм}$ ); по форме: квадратные, прямоугольные, трех-, пяти-, шести- и восьмигранные; по виду лицевой поверхности: гладкие, рифленые и шероховатые; по цвету: одно- и многоцветные (ковровоузорчатые, порфиристо- и мраморовидные). Они отличаются высокой плотностью, низким водопоглощением (до 4%) и большим сопротивлением истиранию (потеря массы при истирании не более  $1 \text{ г/см}^2$ ; см. *Истираемость*). Сырьем для изготовления плиток служат тугоплавкие и огнеупорные глины с добавками плавней (напр., негматита, нефелина, перлита). Окрашивающие пигменты — хромитовая, железная и марганцевая руда, пиролюзит и др. Глиняную массу для плиток готовят полусухим, пластическим или шликерным способом. По полусухому способу глину (с пост. составом и большим интервалом спекания) дробят, сушат, размалывают и просеивают. Пластический способ заключается в смешивании высушенной и измельченной глины с тонкомолотыми добавками и увлажнении смеси до пластического состояния. По шликерному способу глину распускают в воде, смешивают с отощающими добавками и красителями, а затем сушат в башенных распылительных сушилках до влажности 5—7%. Плитки прессуют на коленорычажных, гидравлических или фрикционных прессах (давление до  $250\text{--}300 \text{ кгс/см}^2$ ), сушат в туннельных или

конвейерных сушилках (до влажности 1—2%), а затем подвергают обжигу в туннельных, многоканальных или роликовых печах (т-ра до  $1200^\circ \text{C}$ ). Плитки такого типа применяют в цехах предприятий пищевой и хим. промышленности, на железнодорожных вокзалах, станциях метро и др. Возможно их использование в качестве футеровочного химически стойкого материала. Плитки фасадные подразделяют в зависимости от конструкции и методов крепления: закладные, устанавливаемые одновременно с кладкой стен, и прислонные, устанавливаемые на растворе после возведения и осадки стен; по способу изготовления: пластического формования, полусухого прессования и литые. Осн. сырье для изготовления плиток — светложгущиеся и цветные спекающиеся глины. Глиняную массу для плиток пластического формования готовят мокрым способом, плитки прессуют в формах на ленточных вакуумных или вертикальных трубных прессах, сушат в туннельных или конвейерных сушилках (т-ра  $110\text{--}120^\circ \text{C}$ ), обжиг ведут в туннельных печах (т-ра  $950\text{--}1200^\circ \text{C}$ ). Водопоглощение плиток из светложгущихся глин не должно превышать 10%, из др. глин — 12%, морозостойкость не менее 25 циклов, прочность на сжатие не менее  $150 \text{ кгс/см}^2$ , прочность на изгиб  $28 \text{ кгс/см}^2$ . Плитки пластического формования применяют для облицовки фасадов зданий, отделки поясов, фриз, обрамления оконных и дверных проемов. Плитки полусухого прессования подразделяют по габаритам: мелко- и крупногабаритные; по форме: квадратные ( $68 \times 68 \text{ мм}$ ) и прямоугольные (от  $65 \times 60$  до  $250 \times 140 \text{ мм}$ ); по виду лицевой поверхности: рельефные и гладкие; по цвету: терракотовые с естественно окрашенным черешком и глазурованные. Сырьем для плиток полусухого прессования служат светложгущиеся глины средней и повышенной пластичности, добавки, снижающие т-ру спекания, шпат и др. материалы. Глиняную массу готовят сухим или шликерным способом. Сухой способ предусматривает дробление глины на стругаче, сушку во вращающемся сушиле, помол, просеивание и вылеживание порошка. По шликерному способу, исполь-

зуюмому гл. обр. для многокомпонентных составов, глину распускают в воде, смешивают с тонкомолотыми отощающими добавками, после чего обезвоживают в башенных распылительных сушилах до влажности 5,5—7%. Плитки прессуют на колесорычажных, ротационных или гидравлических прессах (давление 0 200 кгс/см<sup>2</sup>), сушат в радиационных конвейерных сушилах (т-ра до 160° С), подвергают обжигу в непрерывно действующих туннельных, щелевых, многоканальных или роликовых печах (т-ра 950—1300° С). Для глазурованных плиток применяют фриттованную глазурь, наносимую поливом. Некоторые плитки выпускают с вариантным рисунком, позволяющим создавать практически неограниченное количество декоративных решений. Цветные плитки создают с помощью окрашивающих пигментов, добавляемых в шликер или глазурь. Водопоглощение плиток не менее 2 и не более 10% (из светложгущихся глин не более 12%), морозостойкость 25—35 циклов, прочность на сжатие не менее 100 кгс/см<sup>2</sup>, прочность на изгиб не менее 16 кгс/см<sup>2</sup>. Плитки полусухого прессования применяют для облицовки стен зданий, стеновых панелей, крупных блоков, для отделки лоджий, экранов балконов, для обрамления оконных и дверных проемов. Глазурованные плитки используют для облицовки панелей и цоколей зданий, подземных переходов. Плитки литые подразделяют на квадратные (от 21 × 21 до 96 × 96 мм) и прямоугольные (от 46 × 21 до 121 × 96 мм). Сырьем для их производства служат светложгущиеся глины, шамот, бой стекла, пирофосфат натрия, нефелин и др. Изготавливают плитки на конвейерах, последовательно наливая на пористые огнеупорные подставки (лещадки), отличающиеся высокой впитывающей способностью, шликер двух составов (разделительный и плиточный) и глазурь. Разделительный шликер получают измельчением компонентов шихтовой смеси в шаровой мельнице до остатка на сите (с сеткой 006) 0,5—2%, влажность шликера 68—75%, плотность 1120—1200 кг/м<sup>3</sup>. В дальнейшем (по мере поступления плиточного шликера и глазури) он удерживает обра-

зующиеся плитки и обеспечивает легкое отделение их от подставки после обжига. Плиточный шликер, из которого собственно и формируют плитки, получают измельчением компонентов в шаровой мельнице до остатка на сите (с сеткой 006) 10—17%, влажность его 24—26%, плотность 1800—1900 кг/м<sup>3</sup>. Нанесенные на подставку шликер и глазурь подсушивают, затем подсушенная масса режется дисками-пожами на заданные размеры, а после автоматического поворота подставки на 90° режется вновь. Сушат плитки в радиационных сушилах (макс. т-ра 240—320° С), подвергают обжигу в роликовых печах (т-ра 980—1080° С). Длительность сушки и обжига 1,5—2,5 ч. Водопоглощение плиток не более 17,5%, морозостойкость не менее 35 циклов. Их применяют для облицовки внутренних и наружных поверхностей стен жилых, общественных и пром. зданий, балконных экранов, колонн, для декоративно-монументальных работ. Св-ва плиток для внутренней облицовки регламентируются ГОСТом 6141—63, плиток для полов — ГОСТами 6787—69 и 6140—70, плиток полусухого прессования — ГОСТами 16131—70 и 13996—68, плиток литых — ГОСТом 18623—73.

Лит.: Будников П. П. (и др.). Технология керамики и огнеупоров. М., 1962; Попильский Р. Я., Кондрашев Ф. В. Прессование керамических порошков. М., 1968; Юскевич М. О., Роговой М. И. Технология керамики. М., 1969; Кондрашев Ф. В., Мишулов Л. Я., Павлов В. Ф. Производство керамических плиток для полов. М., 1971; Мороз И. И. Технология строительной керамики. К., 1972.

М. Х. Лучка, Н. Ю. Прянишникова.

**ПЛОТНОСТЬ** — 1) Плотность материала — св-во материяла, количественно характеризующее отношение его массы к объему. В неоднородных материалах это отношение определяет среднюю П. м. ( $\bar{\rho}$ ). В однородных материалах средняя П. м. совпадает с П. м. в каждой точке, определяемой как предел отношения массы материяла к его объему, когда объем стягивается к этой точке. У пористых и сыпучих материалов различают истинную П. м. (к-рой будем опериро-

вать в дальнейшем) и кажущуюся П. м., под к-рой понимают отношение массы материала ко всему занятому им объему. Среднюю П. м. неоднородного материала вычисляют также по ф-ле  $\bar{\rho} = \sum_i c_i \rho_i$ , где  $c_i$  — та часть объ-

ема материала, плотность к-рой равна  $\rho_i$ . П. м. увеличивается при повышении давления и, как правило, уменьшается с повышением т-ры. Исключение составляет вода, максимально плотная при т-ре 4° С. При фазовых превращениях П. м. изменяется скачком, увеличиваясь в процессе перехода из жидкого состояния в твердое. Только вода, чугун и некоторые металлы при затвердевании становятся менее плотными. Для строительных материалов большое значение имеет относительная П. м. — отношение объема материала в образце к полному объему образца. У многих из них она меньше 100%. П. м. — одна из осн. характеристик, зависящая от совершенства внутренней структуры материала, вследствие чего ее иногда используют как структурно-чувствительный параметр. Определение плотности *металлических порошков*, склонных к образованию поверхностных пленок (напр., окисных), позволяет сделать заключение о степени чистоты порошка. Изучение П. м. необходимо также при создании *композиционных материалов* с высокими удельными (т. е. отнесенными к единице плотности) мех. характеристиками (*прочностью*, модулем *упругости* и др.). Плотности материалов разнятся весьма значительно (табл.). Если образец не имеет четко выраженной геометрической формы, позволяющей вычислить занимаемый им объем, плотность материала, из к-рого он изготовлен, определяют вспомогательными методами. По пикнометрическому методу последовательно взвешивают: пикнометр с рабочей жидкостью (напр., водой); образец материала на воздухе; пикнометр с той же жидкостью и погруженным в нее образцом. По методу гидростатического взвешивания П. м. определяют, взвешивая образец на воздухе и в рабочей жидкости (см.

также *Волюмометрический анализ*). Ареометрический метод заключается в определении массы материала по массе гири, снятых или добавленных для того, чтобы ареометр, заполненный материалом, погрузился до метки, указывающей объем вытесненной жидкости. Поделив массу на этот объем, получают искомое. Измерение П. м. гелиевым объемным методом основано на использовании газовых законов. Все эти методы применяют при постоянной т-ре. По флотационному методу, изменяя плотность рабочей жидкости (добавляя др. жидкость или регулируя т-ру), добиваются всплывания помещенного в нее образца, а затем определяют плотность жидкости и, следовательно, образца материала. Рентгеновский метод основан на зависимости плотности кристаллического образца от числа содержащихся в элементарной ячейке молекул ( $n$ ), мол. массы образца ( $\mu$ ) и объема элементарной ячейки ( $V$ ), т. е.  $\rho = n\mu/NV$ , где  $N$  — число Авогадро. Объем ячейки вы-

#### Плотность материалов

Материал	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>
Углеродное волокно	1,41—2,00
Бериллий (проволока)	1,85
Стекло	2,20—2,59
Стеклонное волокно	2,48—2,54
Графит	2,25
Кремний (волокно)	2,5
Бор (волокно)	2,6
Алюминия сплавы	2,6—2,9
Алюминий	2,7
Алмаз	3,51
Титан	4,51
Никелевый порошок	7,0—8,9
Сталь	7,6—7,9
Железо	7,87
Латунь	8,4—8,7
Бронза	8,7—8,9
Медь	8,94
Никель	8,9
Молибден	10,22
Свинец	11,34
Тантал	16,65
Вольфрамовый порошок	18,0—19,3
Вольфрам	19,35
Платина	21,45

Примечание: Данные приведены при т-ре 20° С.



используют по ее измеренным константам (размерам ребер, осевым углам), а число молекул определяют по интерференциности интерференционных линий. Для измерения плотности мелких порошков (линейные размеры частиц  $\approx 1$  мкм) обычно изготавливают прессовку с большой пористостью. Прессовку взвешивают, в вакуумном эксикаторе из нее удаляют газы, а затем взвешивают уже в рабочей жидкости (напр., ацетоне). Плотность труднопрессуемых порошков измеряют гелиевым объемным методом, плотность волоконистых материалов — преим. флотационным методом (исследуемый образец представляет собой моток или узелок), плотность однородных кристаллических материалов — рентгеновским методом. К и в и л и с С. Ш. Техника измерения плотности жидкостей и твердых тел М., 1959; Кац М. Я. Измерение плотности твердых тел с помощью градиентной трубки. «Приборы и техника экспериментов», 1962, № 1; П е р е л ь м а н В. И. Краткий справочник химика. М.—Л., 1964; Материалы в машиностроении. Справочник, т. 1. М., 1967.

С. Н. Новиков

2) П л о т н о с т ь м и н е р а л о в — свойство минералов, количественно характеризующее отношение его массы к массе равновеликого объема воды (при  $t = 4^\circ \text{C}$ ). Является одним из важнейших диагностических признаков. Определяется в основном объемным методом, по к-рому измеряют массу образца и объем вытесняемой им воды; пикнометрическим методом, по к-рому минерал взвешивают в спец. сосуде с водой; методом гидростатического взвешивания, основанном на определении потери массы тела в жидкости, и методом тяжелых жидкостей, основанном на уравнивании плотности жидкости и погруженного в нее минерала. Плотность простых (гомоатомных) минералов зависит от массы и радиуса составляющих его атомов, а также от плотности упаковки, к-рая у атомов с координационными числами 4, 6, 8 и 12 равна соответственно 34, 52, 68 и 74% и вычисляется по ф-ле  $\rho = 0,397 pA/R^3$ , где  $p$  — плотность упаковки минерала;  $A$  и  $R$  — соответственно масса и радиус атомов, составляющих минерал. Плотность минералов гетероатомного состава зависит от массы и радиуса атомов (ионов), а также от особенностей

кристаллической структуры (координационного числа и типа структурного мотива) и вычисляется по ф-ле

$$\rho = 1,6602 n \Sigma A / V, \quad (1)$$

где  $n$  — число формульных единиц с атомной массой  $\Sigma A$  в элементарной ячейке объема  $V$  ( $\text{\AA}^3$ ). Наличие в минералах различных мех. нарушений (трещиноватости, пористости), а также твердых и газово-жидких включений приводит к тому, что реальная П. м. в большинстве случаев меньше П. м., вычисляемой по ф-ле (1). Эта ф-ла позволяет определить изменения П. м., связанные с изоморфными замещениями (см. *Изоморфизм*). Влияние атомной массы на плотность минералов сложного состава в общем случае апалогично ее влиянию на плотность простых минералов. Однако влияние атомной массы отдельных компонентов минерала сказывается тем меньше, чем сложнее состав минерала и тяжелее остальные компоненты. Если легкий атом заменяется более тяжелым атомом с большим радиусом, то П. м. увеличивается незначительно, а иногда и уменьшается. Так, плотность *галита* 2,4—2,2, а *сильвина* 1,99. Значительное уменьшение радиусов ионов при увеличении степени их ионизации объясняет тот факт, что плотность металлов первой, второй и частично третьей групп периодической системы элементов меньше, чем плотность большинства их соединений. Так, плотность алюминия 2,70, а *корунда* 3,95—4,10. На П. м. значительно влияют строение и тип кристаллической структуры, что наблюдается, напр., у полиморфных разновидностей минералов. С повышением координационного числа П. м. возрастает. Так, плотность *сфалерита* (координач. число 4) равна 3,5—4,2, а *пирротина* (с меньшей атомной массой и координационным числом 6) — 4,69. Плотность минералов со сложными структурами, в к-рых доминируют различные цепные, слоистые и др. дискретные комплексы, зависит от состава и строения этих комплексов, расстояний между ними и т. д. Низкая плотность слоистых *силикатов* объясняется «легко-

стью» их слоистых пакетов и значительным расстоянием между ними. Еще меньше плотность пек-рых окислов, силикатов и боратов с «рыхлой», каркасной структурой, нередко с крупными полостями и каналами. Самыми легкими минералами являются водные кристаллогидраты, плотность к-рых уменьшается с увеличением содержания воды. Значения П. м. находятся в пределах от 0,917 (лед) до 22,5 (иридий), у большого количества минералов — от 2 до 4. Плотность минеральных агрегатов зависит от компактности. Плотность даже наиболее плотных из них часто меньше, чем плотность составляющих компонентов. На разнице в П. м. основаны гравитационные методы обогащения руд. Кроме того, для руд несложного состава разница в плотности составляющих минералов дает возможность по плотности пробы или штуфа быстро определить содержание в них полезного минерала.

Лит.: Соболев В. С. Введение в минералогию силикатов. Львов, 1949; Поваренных А. С. О формуле для вычисления удельного веса простых веществ. «Минералогический сборник Львовского геологического общества», 1955, № 9; Ильинский Г. А. Определение плотности минералов. Л., 1975; Дэна Дж. Д. [и др.]. Система минералогии, т. 1—3. Пер. с англ. М., 1951—66. А. С. Поваренных.

3) Плотность горных пород — свойство горных пород, количественно характеризующее отношение масс твердой, жидкой и газообразной фаз к объему, занимаемому этими фазами. Является наиболее важной физ. характеристикой, полнее других отражающей вещественный состав, структурно-текстурные особенности и степень диагенеза пород. Изменение плотности интрузивных, эффузивных и метаморфических пород зависит гл. обр. от минер. состава, а осадочных пород — от пористости и влажности. Значения П. г. п., измеренные с точностью, необходимой для геофиз. и инженерно-геологических целей, соответствуют объемной массе агрегатных фаз пород. Отношение массы твердой фазы породы к массе единицы ее объема наз. минеральной плотностью. Соотношение между объемной массой и минеральной

плотностью характеризует пористость породы. Изменение плотности интрузивных пород подчеркивает прежде всего изменение минер. состава и структуры. Плотность эффузивных пород зависит гл. обр. от пористости, а также от текстуры, степени диагенеза и состава (табл. 1). Плотность метаморфических пород (табл. 2) обусловлена их составом и растет с увеличением степени метаморфизма. На изменение плотности осадочных пород (табл. 3) осн. влияние, кроме пористости и влажности, оказывает степень диагенеза и катагенеза осадков. При увеличении давления до 1—2 кбар плотность эффузивных и осадочных пород изменяет-

Таблица 1. Плотность интрузивных и эффузивных пород

Порода	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>
Липарит	2,14—2,59
Андезит	2,17—2,68
Базальт	2,77—2,97
Гранит	2,52—2,81
Кварц-порфир	2,54—2,66
Диабаз	2,79—3,30
Сиенит	2,63—2,90
Анортозит	2,64—2,92
Гранодиорит	2,67—2,79
Кварцевые диориты	2,68—2,96
Диорит	2,75—2,85
Габбро	2,78—3,30
Дунит	3,25—3,50

Таблица 2. Средняя плотность метаморфических пород

Порода	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>
Филлиты	2,45
Серицитовые кварциты	2,58
Кремнистые сланцы	2,60
Биотитовые сланцы	2,62
Биотитовые гнейсы	2,63
Кварцит	2,64
Слюдистые сланцы	2,65
Глиноземистые сланцы	2,73
Глиноземистые гнейсы	2,74
Роговообманковые сланцы	2,77
Амфиболовые гнейсы	2,79
Проксеновые гнейсы	2,85
Гиперстеновые диориты	3,10

пня намного больше, чем интрузивных и метаморфических. Плотности одноименных пород из различных геологических регионов существенно отличаются, что обусловлено спецификой их образования и дальнейшего развития, а также возрастом и структурно-тектоническими особенностями участков земной коры. Лабораторные определения П. г. п. осуществляют методом гидростатического взвешивания образцов, отобраных в обнажениях, горных выработках и скважинах. П. г. п. иногда измеряют непосредственно в скважинах методом гамма-гамма-каротажа и на обнажениях с помощью гамма-плотностномера.

*Лит.: Кобранова В. Н.* Физические свойства горных пород. М., 1962; *Дортман Н. Б.* [и др.]. Физические свойства горных пород и полезных ископаемых СССР. М., 1964; Физические свойства осадочного покрова территории СССР. М., 1967; Справочник физических констант горных пород. Пер. с англ. М., 1969.

**ПЛУТОНИЙ** (Plutonium; от назв. планеты Плутон), Pu — искусственно полученный радиоактивный хим. элемент; ат. н. 94; относится к *актиноидам*. Металл серебристо-белого цвета. В соединениях проявляет степени окисления от +3 до +7, наиболее характерна степень окисления +4. П. в виде изотопа  $^{239}\text{Pu}$  впервые получили (1940) амер. ученые Г. Сиборг, Э. Макмиллан, Дж. Кеннеди и А. Валем, облучая уран ядрами тяжелого водорода — дейтронов.

Идентифицировано около 15 изотопов П. с массовыми числами от 232 до 246. Период полураспада практически важного долгоживущего изотопа  $^{239}\text{Pu}$  составляет 24 360 лет. В нич-

тожных количествах он обнаружен в урановых рудах. В интервале т-р от комнатной до т-ры плавления П. существует в виде полиморфных модификаций альфа, бета, гамма, дельта, эта и эпсилон. Из них низкотемпературная альфа-модификация с простой моноклинной решеткой устойчива ниже т-ры  $122^\circ\text{C}$ , наиболее высокотемпературная эпсилон-модификация с кубической объемноцентрированной решеткой — выше т-ры  $476^\circ\text{C}$ . Плотность альфа-плутония (т-ра  $20^\circ\text{C}$ )  $19,8\text{ г/см}^3$ ;  $t_{\text{пл}} 639,5^\circ\text{C}$ ;  $t_{\text{кип}} 3235^\circ\text{C}$ ; удельная теплоемкость  $0,032\text{ кал/г}\cdot\text{град}$  (в интервале т-р  $0-100^\circ\text{C}$ ). При нагревании на воздухе П. быстро окисляется. В тонкоизмельченном состоянии пирофорен. Образует соединения с галогенами, кислородом, водородом, углеродом, азотом, серой, фосфором и др. неметаллами; со многими металлами — интерметаллические соединения. Сероводородом П. из водных растворов не осаждается. Его сульфид получают нагреванием двуокиси с газообразным сероводородом. При прокаливании соединений П. на воздухе образуется двуокись  $\text{PuO}_2$  — желто-коричневый кристаллический порошок. В водных растворах соединения П. дают характерно окрашенные ионы:  $\text{Pu}^{3+}$  — синий,  $\text{Pu}^{4+}$  — от желтого до коричневого,  $\text{PuO}_2^+$  — красно-фиолетовый,  $\text{PuO}_2^{2+}$  — розово-коричневый. Более электроположительные, чем П., металлы (напр., барий, кальций) восстанавливают галогениды плутония до металла. Наибольшее практическое значение имеет изотоп  $^{239}\text{Pu}$ . В пром-сти его получают в больших количествах в урановых ядерных реакторах. Он имеет большое сечение деления на медленных нейтронах, поэтому его используют в качестве делящегося материала. П. очень токсичен, при попадании внутрь организма накапливается в костях.

*Лит.: Актиниды.* Пер. с англ. М., 1955; Сиборг Г., Кац Дж. Химия актинидных элементов. Пер. с англ. М., 1960; Плутоний. Справочник, т. 1—2. Пер. с англ. М., 1971—73.

Ф. А. Захарова, В. И. Спицын.

Таблица 3. Плотность сухих осадочных пород

Порода	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>
Лесс	1,16—1,73
Глины	1,3—3,45
Песок	1,37—2,19
Песчаник	1,53—2,95
Известняк	2,70—2,74
Мергель	1,84—2,74
Доломит	1,95—3,04
Аргиллит	2,00—2,30

**ПОВЕРХНОСТНАЯ ЭНЕРГИЯ** — избыток энергии поверхностного слоя на границе двух соприкасающихся фаз, определяемый различным характером взаимодействия между атомами или молекулами в обеих фазах. При переходе атома из внутренних частей фазы на ее поверхность разрываются или искажаются

#### Поверхностная энергия материалов

Материал	T, К	Поверхностная энергия, Дж/м <sup>2</sup>
Медь	1373	1,43
Карбид титана	1373	1,19
Серебро	1023	1,14
Оксид магния	298	1,00
Оксид алюминия	2123	0,905
Силикатное стекло	923	0,30

**П р и м е ч а н и е:** Поверхностная энергия дана на границе с воздухом или инертными газами.

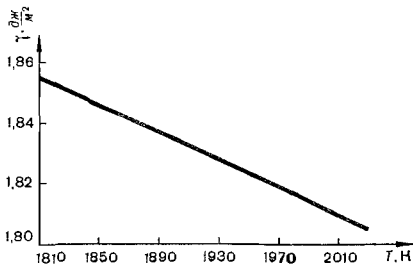
его связи с другими атомами, в связи с чем свободная энергия системы увеличивается. П. э. и является таким увеличением свободной энергии, отнесенным к единице площади образовавшейся новой поверхности. **П о л н а я П. э.** состоит из работы, необходимой для преодоления сил межмол. (или межатомного) взаимодействия, и теплового эффекта, связанного с этим процессом. **У д е л ь н а я П. э.** представляет собой превышение действительной внутренней энергии материала над величиной внутренней энергии, к-рую оно имело бы в том случае, если бы все области материала находились в том же термодинамическом состоянии, что и его внутренняя часть. Согласно ур-нию Гиббса — Гельмгольца, полная П. э. снижается с ростом т-ры (рис.). П. э. в значительной степени зависит от природы и концентрации примесей. Так, П. э. расплава повышается с увеличением доли примеси с большей и уменьшается с увеличением доли примеси с меньшей поверхностной энергией. П. э. анизотропна. У кристалла, напр., она различна для каж-

дой грани. П. э. изменяется в широких пределах (табл.). Рассчитывают ее, исходя из представлений о межмол. взаимодействиях. Для определения П. э. используют фрактометрические методы, метод «нулевой ползучести», метод изучения границы раздела сосуществующих жидкой, твердой и газообразной фаз и т. д. Экспериментально и теоретически эти методы разработаны неодинаково, что обуславливает значительное расхождение экспериментальных данных. Если используют фрактометрические методы, невозможно контролировать ту часть энергии, к-рая выделяется в виде тепла при пластическом деформировании материала. Наибольшие потенциальные возможности у метода изучения границы раздела сосуществующих фаз, однако его применяют редко, поскольку этот метод разработан недостаточно.

**Лит.:** Кузнецов В. Д. Поверхностная энергия твердых тел. М., 1954; Поверхностные явления в расплавах и возникающих из них твердых фазах. Нальчик, 1965; Поверхностные явления в расплавах. К., 1968; Поверхностная энергия твердых металлических фаз. М., 1973; Д а м Н. К. Физика и химия поверхностей. Пер. с англ. М.—Л., 1947; К и н г е р и У. Д. Введение в керамику. Пер. с англ. М., 1967. А. Н. Тынный.

**ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ** — натяжение поверхностного слоя, характеризующее работу перелома атомов из внутренней части материала на поверхность при образовании 1 см<sup>2</sup> новой поверхности. Численно равно отношению силы, стремящейся разорвать поверхностный слой и действующей в плоскости, касательной к поверхности материала, к длине периметра, ограничивающего эту поверхность. П. н. и *поверхностная энергия* связаны соотношением  $\sigma = \gamma + A \cdot \partial\gamma/\partial A$ , где  $\sigma$  —

Зависимость поверхностной энергии жидкого железа от температуры.



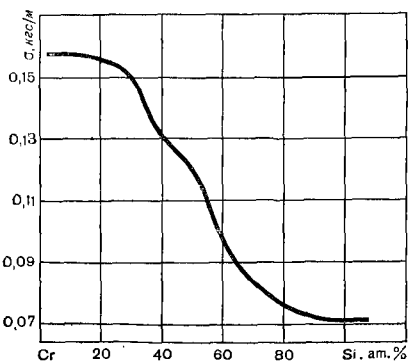
поверхностная энергия;  $A$  — площадь образовавшейся поверхности. Увеличение поверхности вследствие растяжения поверхностного слоя приводит к притоку новых атомов из объемной фазы. Если скорость этого притока достаточна, чтобы поверхностная плотность атомов не изменилась, численные значения поверхностной энергии и  $\Pi$  становятся

#### Поверхностное натяжение металлов

Металл	Поверхностное натяжение твердой фазы, $\text{кгс/м}$	Поверхностное натяжение жидкой фазы, $\text{кгс/м}$
Вольфрам	$0,290 \pm 0,029$ (т-ра 2000 К)	$0,200 \div 0,268$
Хром	$0,240$ (т-ра 1823 К)	$0,142 \div 0,159$
Молибден	$0,210$ (т-ра 2623 К)	$0,1861 \div 0,2314$
Кобальт	$0,197 \pm 0,0175$ (т-ра 1627 К)	$0,162 \div 0,190$
Железо	$0,195 \pm 0,02$ (т-ра 1673—1808 К)	$0,1384 \div 0,1902$
Никель	$0,185$ (т-ра 1523 К)	$0,120 \div 0,1934$
Титан	$0,170$ (т-ра 1873 К)	$0,116 \div 0,1673$

ся равными, поскольку при этом  $\partial \gamma / \partial A = 0$ , хотя с термодинамической точки зрения поверхностная энергия и  $\Pi$  не тождественны и имеют различный физ. смысл.  $\Pi$  многокомпонентных систем зависит от величины  $\Pi$  и парциальных объемов

Зависимость поверхностного натяжения сплавов системы хром—кремний от содержания хрома при температуре 2073 К.



компонентов (рис.). Зависимость  $\Pi$  от  $\gamma$  линейна.  $\Pi$  обусловливается св-вами и фазовым состоянием материала (табл.).

Измерение  $\Pi$  методом «нулевой ползучести» сводится к определению величины деформации тонкой проволоки или фольги (при  $t_{\text{ре}} 0,8 \div 0,9 T_{\text{пл}}$ ) под действием различных

нагрузок.  $\Pi$  металлов определяют методом автоэлектронной эмиссии, кристаллов — методом измерения энергии дефектов упаковки и др.  $\Pi$  расплавов определяют теми же методами, что и поверхностную энергию материалов при высокой  $t_{\text{ре}}$ . Лит.: Поверхностные явления в расплавах и возникающих из них твердых фазах. Нальчик, 1965; Поверхностные явления в расплавах. К., 1968; Адам Н. К. Физика и химия поверхностей. Пер. с англ. М.—Л., 1947. А. Н. Тихонный.

**ПОВЕРХНОСТНОЕ УПРОЧНЕНИЕ** — упрочнение поверхностного слоя материалов. Различают  $\Pi$  у. термическое, химическое и механическое, а также разные сочетания их (термо-механическое, химико-термическое и др.). Основой термических методов упрочнения являются структурные превращения, происходящие в поверхностных слоях материала при нагреве по спец. режиму. Из этих методов чаще всего используют поверхностную закалку с использованием для нагрева токов высокой частоты. Химические методы упрочнения (азотирование, борирование, оксидирование, цементация, нитроцементация и др.) заключаются в насыщении при высокой  $t_{\text{ре}}$  поверхностных слоев материала различными элементами, что приводит к образованию упрочняющих фаз. Эффективность термического и химико-термического упрочнения увеличивается, если в поверхностных слоях материала наряду с изменением структуры возникают остаточные напряжения сжатия. Механические методы упрочнения основаны на использовании наклепа. Прочностные св-ва материалов увеличиваются при этом как в результате изменения св-в поверхностного наклепанного слоя (уве-

личения *твердости* и др.), так и вследствие возникновения больших остаточных напряжений сжатия. Поверхностный наклеп дает возможность увеличивать сопротивление *усталости материалов* (особенно если у изделий есть конструктивные источники концентрации напряжений), повышать их износостойкость и служит окончательной отделочной операцией. Чаще всего его осуществляют: дробеструйной обработкой поверхности на установках мех. и пневматического действия, характеризующейся небольшой (0,5—0,7 мм) глубиной наклепанного слоя и применяющейся для упрочнения небольших изделий сложной формы (пружин, шестерен и др.); обкаткой шариками или роликами с помощью спец. приспособлений различной мощности на металлообрабатывающих станках, характеризующейся большой (до нескольких миллиметров) глубиной наклепанного слоя и применяющейся для упрочнения крупных изделий в зоне концентрации напряжений (напр., галтелей валов); чеканкой ударным воздействием на поверхность с помощью мех. или пневматических бойков для получения большой (до 20—30 мм) глубины наклепанного слоя; обработкой с помощью ротационных приспособлений, заключающейся в ударном воздействии на поверхность шариков или роликов, укрепленных по периферии вращающихся дисков; обработкой струей жидкости, содержащей абразивные частицы (см. *Абразивные материалы*) и воздействующей на поверхность под давлением. Иногда поверхностный наклеп создают пневмогидродробеструйной обработкой, обдувкой стеклянкой дробью, виброгалтовкой, взрывом. Эффект П. у. повышается, если применяют комбинированные методы обработки поверхности (*термомеханическую обработку; термическую обработку или химико-термическую обработку* в сочетании с поверхностным наклепом; электромеханическую обработку и др.), когда общий эффект складывается из эффектов отдельных видов упрочнения.

Лит.: Вологдин В. П. Поверхностная индукционная закалка. М., 1947;

Кудрявцев П. В., Саверин М. М., Рыбченко А. В. Методы поверхностного упрочнения деталей машин. М., 1949; Кудрявцев П. В. Внутренние напряжения как резерв прочности в машиностроении. М., 1951; Бернштейн М. Л. Термомеханическая обработка металлов и сплавов, т. 1—2. М., 1968; Кидин И. Н. Физические основы электротермической обработки металлов и сплавов. М., 1969; Шепеляковский К. З. Упрочнение деталей машин поверхностной закалкой при индукционном нагреве. М., 1972.

П. П. Кудрявцев.

**ПОГЛОЩАЮЩИЕ ИЗЛУЧЕНИЕ МАТЕРИАЛЫ** — материалы, эффективно ослабляющие ионизирующее излучение. П. и м. ослабляют потоки нейтронов, рентгеновского и гамма-излучения, легких и тяжелых заряженных частиц и т. п. В зависимости от физ. природы ионизирующего излучения в П. и м. вводят различные элементы. Для поглощения тепловых нейтронов вводят атомы с большим сечением поглощения нейтронов (более 100 *барн*) — бора, кадмия, самария, гадолиния, диспрозия, гафния и др. Эффективность борсодержащих материалов значительно повышают, обогащая их изотопом  $^{10}\text{B}$  со значительно большим сечением поглощения. В П. и м. используют элементарный бор, его нитрид и карбид, некоторые бориды. Чтобы повысить *радиационную стойкость* борсодержащих материалов, бор, карбид бора и др. его соединения вводят в основу *радиационностойких материалов*, способствующих или выделяющих образующегося в процессе ядерных реакций гелия (при т-ре использования материалов), или его удержанию. Удовлетворительными конструкционными св-вами, *коррозионной стойкостью* и *технологичностью* обладают бористые стали (до 2% В). Бор в них находится в виде хрупкой боридной фазы с размером частиц  $2 \div 4$  мкм. Под действием нейтронного облучения сплавы бора с аустенитными сталями упрочняются и охрупчиваются, их *ударная вязкость* уменьшается (на 80—90%). Под действием гелия, образующегося при облучении, образцы бористой стали распухают, их размеры увеличиваются на 1—2% уже при дозах облучения в  $10^{20}$  нейтрон/см<sup>2</sup>. Более высокой радиационной стойкостью обладают сплавы алюминий — бор (до 2% В). Термические напря-

ения, возникающие вследствие выделения большого энергосодержания в борсодержащих материалах при нейтронном облучении, в этих сплавах минимальны, что связано с их высокой теплопроводностью. Содержание бора в борсодержащих материалах на основе углеродистых материалов может быть доведено до 15%. С уменьшением размеров частиц тонкодисперсной боридной фазы и повышением пористости углеграфитовой основы облегчается выделение образующегося в таких материалах гелия. П. и. м., содержащие лантаноиды, не накапливают гелий при нейтронном облучении и обладают более высокой радиационной стойкостью, чем борсодержащие материалы. Такие материалы представляют собой сплавы на основе аустенитных сталей или титана с диспергированными частицами оксидов или карбидов лантаноидов (самария, европия, диспрозия) или кадмия. Некоторые металлы, обладающие большим сечением поглощения нейтронов (напр., гафний и кадмий), отличаются хорошими мех. и др. технологическими свойствами и применяются в качестве П. и. м. в чистом виде. Для ослабления потоков быстрых нейтронов, сечение поглощения которых значительно меньше, чем сечение поглощения тепловых нейтронов, используют материалы, содержащие легкие элементы, замедляющие нейтроны (водород, литий, бериллий, бор, углерод), в сочетании с элементами, эффективно поглощающими тепловые нейтроны. Для поглощения гамма-излучения чаще всего применяют обычный бетон с плотностью 2,2—2,4 г/см<sup>3</sup>, а если толщину защитного слоя необходимо уменьшить, — спец. тяжелые бетоны. Плотность таких бетонов с наполнителем достигает 6,2 г/см<sup>3</sup>. Введение в бетон легких элементов (водорода) и элементов, поглощающих нейтроны (бора), позволяет эффективно использовать его для поглощения гамма- и нейтронного излучения одновременно. В связи с возможной потерей воды при эксплуатации бетонной защиты (вследствие ее разогрева под действием поглощающего излучения) находят все большее применение жаростойкие бетоны, напр. серпентинитовый бетон, удерживающий химически связанную воду в условиях

длительной эксплуатации при т-рах до 450° С. Кроме того, для поглощения гамма-излучений применяют чугун, сталь и свинец как в виде блоков, так и в виде литых изделий (напр., защитных контейнеров). Эти материалы используют также в виде засышки дробы или шаров в сочетании с водой, парафином и бетоном. Для защиты от рентгеновского и гамма-излучения, если необходимо обеспечить визуальный обзор источников ионизирующего излучения, применяют свинцовое стекло, содержащее до 70% окиси свинца. При средней плотности ~ 6,2 г/см<sup>3</sup> свинцовые стекла имеют такую же, как и сталь, эффективность ослабления гамма-излучения.

Лит.: Комаровский А. Н. Строительные материалы для защиты от излучения ядерных реакторов и ускорителей. М., 1968; Бродер Д. Л. [и др.]. Бетон в защите ядерных установок. М., 1973. В. С. Карасев.

**ПОДШИПНИКОВАЯ СТАЛЬ**, ша-  
р-к-о-п-о-д-ш-и-п-н-и-к-о-в-а-я  
с-т-а-л-ь — сталь с высоким пределом  
выносливости при изгибном и кон-  
тактном циклическом нагружении.  
Используется для изготовления дета-  
лей шариковых и роликовых подшип-  
ников. Есть П. с. (табл. 1 с. 240) вы-  
сокоуглеродистые хромистые (зака-  
ливаемые), низкоуглеродистые, ле-  
гированные хромом, марганцем, ни-  
келем и др. хим. элементами (цемен-  
туемые), высокоуглеродистые высо-  
кохромистые (коррозионностойкие  
при комнатной и повышенной т-рах)  
и хромовольфрамовые. В П. с. не  
должно быть общей и осевой *порис-  
тости*, газовых пузырей, карбидной  
ликвации и неметаллических вклю-  
чений. Предельные количества карбид-  
ной неоднородности и неметалличе-  
ских включений, допускаемые в  
П. с., в частности в высокоуглероди-  
стой хромистой стали марки ШХ15,  
исчисляют в баллах (табл. 2). Сталь  
марки ШХ15 характеризуется одно-  
родной мелкозернистой (1—4 балла)  
перлитной (см. *Перлит* в металловед-  
енной) структурной твердостью 187—  
207 НВ, допускается более мелко-  
зернистый перлит (балл 1-а) твер-  
достью до 207 НВ. Твердость отож-  
женной и холоднотянутой стали мар-

ки ШХ15СГ в состоянии поставки 179—217 НВ, ее микроструктура — мелкозернистый перлит (1—5 баллов). При наличии в микроструктуре дефектов (карбидной сетки, карбидной ликвации или полосчатости) сталь марок ШХ15 и ШХ15СГ подвергают нормализации: нагреву соответственно до  $t_{\text{р}}$  900—920 и 890—910° С и охлаждению массивных изделий на воздухе или в воздушной струе со скоростью 50—100 и 25—50 град/ч. Модуль упругости закаленной стали марки ШХ15 составляет 21 000—21 500 кгс/мм<sup>2</sup>, предел прочности на растяжение 230—260 кгс/мм<sup>2</sup>, предел выносливости при изгибном циклическом нагружении с вращением 250—350 кгс/мм<sup>2</sup>, предел выносливости при контактном циклическом нагружении  $(1,7 \cdot 10^9$

циклов) 290—320 кгс/мм<sup>2</sup> при твердости 61—62 HRC (у стали, переплавленной под шлаком, 340—370 кгс/мм<sup>2</sup>). После закалки твердость стали марки ШХ15 со структурой отпущенного мартенсита 61—64 HRC, коэрцитивная сила 55—60 э, макс. магнитная проницаемость 150—160 гс/э, удельное электрическое сопротивление 0,34—0,38 ом·мм<sup>2</sup>/м. Коэфф. теплопроводности такой стали при  $t_{\text{р}}$ -рах 100; 600 и 900° С составляет соответственно 0,095; 0,088 и 0,075 кал/см·сек·град, плотность 7,65—7,75 г/см<sup>3</sup>. Сталь марки 18ХГТ отжигают при  $t_{\text{р}}$ -ре 820° С, добиваясь твердости не более 197 НВ. Сталь марки 20Х2Н4А нормализуют и подвергают дополнительному отпуску при  $t_{\text{р}}$ -ре 630° С. Сталь марок 9Х18 и 11Х18М отжигают при  $t_{\text{р}}$ -ре 800° С, ее твердость 230—250 НВ. Отжиг стали марки ЭИ347Ш проводят при  $t_{\text{р}}$ -ре 830—850° С, твердость отожжен-

Таблица 1. Химический состав подшипниковых сталей

Марка стали	Содержание элементов, %							
	C	Cr	Mn	Si	Ni	S	P	Прочие
ШХ15	0,95—1,05	1,30—1,65	0,2—0,4	0,17—0,35	Не более 0,3	0,020	0,027	—
ШХ15СГ	0,95—1,05	1,30—1,65	0,9—1,2	0,40—0,65	Не более 0,3	0,020	0,027	—
18ХГТ	0,17—0,23	1,0—1,3	0,8—1,1	0,17—0,37	—	0,035	0,035	0,06—0,12 Ti
20Х2Н4А	0,16—0,22	1,25—1,65	0,3—0,6	0,17—0,37	3,25—3,65	0,025	0,025	—
9Х18	0,90—1,00	17,0—18,5	≤0,7	≤0,8	≤0,60	0,030	0,030	—
11Х18М	1,1—1,2	16,5—18,0	0,5—1,0	0,5—0,9	—	0,015	0,025	0,5—0,8 Mo
ЭИ347Ш	0,7—0,8	4,0—4,6	≤0,4	≤0,4	—	0,030	0,030	8,5—9,5 W 1,4—1,7 V

Таблица 2. Предельные количества карбидной неоднородности и неметаллических включений в подшипниковой стали марки ШХ15

Сталь	Диаметр прутков, мм	Карбидная неоднородность, балл		Неметаллические включения, балл		
		Полосчатость	Ликвация	Оксиды	Сульфиды	Глобулярные включения
Холоднотянутая	До 40	2	1	2	2	2
	40—80	2	1	2,5	2,5	2,5
Горячекатаная отожженная	До 40	3	2	2	2	2
	40—80	3	2	2,5	2,5	2,5
Горячекатаная неотожженная (для поковок)	До 40	4	3	2,5	2,5	2,5
	40—80	4	3	3,0	2,5	3,0
	Более 80	4	3	3,0	3,0	3,0



ной стали не более 270 HB. Сталь марки ЭИ347Ш закаливается с т-ры 1200—1260° С и подвергают трехкратному отпуску по 2 ч, ее твердость после такой обработки 60—64 HRC. П. с. выплавляют в электр. печах, поставляют в виде прутков и груб. Из стали марки ШХ15 изготавливают кольца шарико- и роликоподшипников со стенками толщиной до 10—12 мм, шары диаметром 145—150 мм и ролики диаметром до 21 мм, из стали марки ШХ15СГ производят более массивные кольца (с толщиной стенки 10—35 мм) и ролики (диаметром 21—55 мм). Из цементуемой хромоникелевой стали марки 20Х2Н4А изготавливают крупногабаритные подшипники, эксплуатируемые в условиях больших местных динамических нагрузок (напр., в прокатных станах). Для подшипников, эксплуатация к-рых не сопряжена с большими удельными нагрузками, применяют цементуемую сталь марки 18ХГТ. Из стали марок 9Х18 и 11Х18М изготавливают подшипники с повышенной коррозионной стойкостью при комнатной и повышенной т-рах. В условиях высоких рабочих т-р (до 500° С, а если твердость 50 HRC — до 650° С) применяют жаропрочную сталь марки ЭИ347Ш. Марки и хим. состав П. с. приведены в ГОСТах 4543—71 и 5632—72.

Лит.: Справочник по машиностроительным материалам, т. 1. М., 1959; Раузин Я. Р. Термическая обработка хромистых сталей. М., 1963.

Я. Р. Раузин.

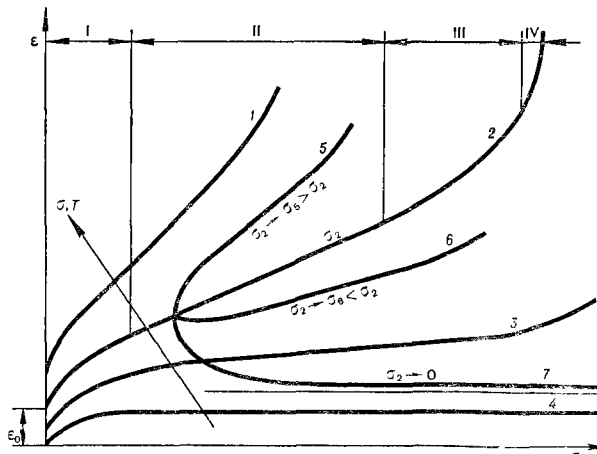
**ПОЛЕВЫЕ ШПАТЫ** (нем. Spat) — минералы класса *силикатов*. Состав П. ш. соответствует ф-ле  $A[B_4O_8]$ , где А — натрий, калий, кальций, барий, а также примеси: рубидий, цезий, свинец, стронций, таллий и др.; В — кремний, алюминий, трехвалентное железо, а также примеси: галлий, германий и др. Выделяют изоморфные ряды: *плаггиоклазы* — между альбитом  $Na[AlSi_3O_8]$  и анортитом  $Ca[Al_2Si_2O_8]$ ; *щелочные полевые шпаты* — между альбитом и калиевым полевым шпатом  $K[AlSi_3O_8]$ ; *гиалофаны* — между калиевыми П. ш. и целъзианом  $Ba[Al_2Si_2O_8]$ ; *бариевые плаггиоклазы* — между плаггиоклазом и целъзианом. В плаггиоклазах и щелочных П. ш. возможен полный *изоморфизм*, в бариевых П. ш. — час-

тичный. Состав П. ш. принято обозначать порядковым номером (от 0 до 100), указывающим содержание (мол.%) анортита — в плаггиоклазах, альбита — в щелочных П. ш. и целъзиана — в бариевых П. ш. Большинство пол. шпатов из-за наличия примеси (до 10 мол.%) третьего компонента входят в тройную систему  $Na[AlSi_3O_8] - K[AlSi_3O_8] - Ca[Al_2Si_2O_8]$ . Структура П. ш. каркасная. Плаггиоклазы и щелочные П. ш. — серии упорядочивающихся *твердых растворов*, у к-рых может быть различное структурное состояние. В упорядоченном, низкотемпературном состоянии изоморфизм между конечными членами рядов ограничен, поэтому большинство их в природных условиях распадается на две фазы с образованием перитовых структур. Сингония бариевых П. ш. и высокотемпературных щелочных П. ш. моноклиническая и псевдомоноклиническая, вид симметрии призматический. Сингония низкотемпературных щелочных П. ш. и всех плаггиоклазов — триклиническая, вид симметрии пинакоидальный. Структура и параметры элементарной ячейки всех П. ш. близки и определяются составом и упорядоченностью. Элементарная ячейка гиалофанов подобна ячейке щелочных П. ш., целъзиана — объемноцентрированной ячейке анортита. В большинстве горных пород П. ш. образуют более или менее правильные, ксено- или идиоморфные зерна широко изменяющейся конфигурации. В пегматитах, гидротермальных жилах, жилах альпийского типа и некоторых эффузивных и метасоматических образованиях П. ш. часто встречаются в виде хорошо ограниченных кристаллов. Двойники моноклинических П. ш. простые: карлсбадские, манебахские, бавенские; триклинических — полисинтетические; альбитовые, карлсбадские, периклиновые и смешанные, реже — простые по всем законам. Во всех П. ш. совершенная спайность по {001}, хорошая — по {010}, несовершенная — по {110}, {110} и {201}, отдельность — по {1502} (см. *Спайность минералов*). Хрупкие. *Твердость* 6,0—6,5. Прозрачные П. ш. бесцветны, непрозрач-

ные и полупрозрачные окрашены в различные цвета; некоторые разности иризируют. Бариевые П. ш. обычно прозрачные, белые, желтые (см. *Цвет минералов*). Блеск П. ш. стеклянный, на плоскости спайности перламутровый или матовый (см. *Блеск минералов*). Излом неровный (см. *Излом минералов*). Все П. ш. двухосные, в шлифах прозрачные, не плеохроируют;  $N_g$  близко к  $\{100\}$ . Все другие свойства зависят от состава и упорядоченности. У моноклинных П. ш.  $N_g \parallel b$ , у санидина и цельзиана  $N_m \parallel b$ , у триклинных  $N_g$  ближе к  $b$ . Растворяются в плавиковой к-те. Плаггиоклазы и бариевые П. ш. № 50—100 — также в соляной к-те. Температура плавления природного цельзиана  $1640^\circ\text{C}$ ; синтетического гексагонального (ниже т-ры  $300^\circ\text{C}$  переходит в моноклинный) цельзиана  $1715^\circ\text{C}$ . Плаггиоклазы и щелочные П. ш., являясь главными минералами основных, средних, кислых и щелочных изверженных и метаморфических пород, их пегматитов, метасоматитов, аркозовых песчаников и некоторых кристаллических сланцев, составляют половину массы земной коры и существенную часть каменных метеоритов. Бариевые П. ш. распространены мало, а находки цельзиана единичны. Искусственно П. ш. получают только для научных

целей, щелочные П. ш. и плаггиоклазы — гидротермальным синтезом (в широком интервале т-р и давлений) из минер. и хим. материалов соответствующих составов; бариевые П. ш. — сплавлением хим. соединений бария. П. ш. используют в качестве плавней в произ-ве различных сортов стекла (плаггиоклазы), фарфора и фаянса, кислотостойких материалов, электродов, металлоэмалевых изделий, применяют также в произ-ве абразивных материалов, в целлюлозно-бумажной и др. пром-сти (щелочные П. ш.). Иризирующие и окрашенные разности используют для украшений и поделок. Лит.: Марфуни А. С. Полевые шпаты — фазовые взаимоотношения, оптические свойства, геологическое распределение. М., 1962; Лазаренко Е. К. Курс минералогии. М., 1971; Дир У. А., Хауи Р. А., Зусман Дж. Порообразующие минералы, т. 4. Пер. с англ. М., 1966. Н. К. Крамаренко.

**ПОЛУЗУЧЕСТЬ** — свойство материала медленно и непрерывно пластически деформироваться под действием постоянной нагрузки или механического напряжения. Характеризуется пределом ползучести — максимальным длительно действующим напряжением, при к-ром ее скорость в конце концов становится равной нулю. На практике ограничиваются условным (техническим) пределом ползучести, представляющим собой то длительно действующее напряжение, при к-ром ее скорость или суммарная деформация за определенное время не превосходит нек-рой допускаемой величины. График зависимости де-



Зависимость деформации от времени (кривые ползучести) при различных напряжениях и температурах ( $\epsilon_0$  — начальная деформация;  $\sigma$  — напряжение; стрелка указывает направление повышения температуры и напряжения); 1, 2, 3 и 4 — постоянное напряжение; 5, 6 и 7 — после изменения напряжения.

формации от времени наз. кривой ползучести (рис.). На ней выделяют: мгновенную начальную деформацию, включающую упругую и пластическую составляющие и нарастающую с увеличением нагрузки; I стадию — затухающую (переходную) П. с непрерывно уменьшающейся скоростью; II стадию — установившуюся П. с постоянной скоростью; III стадию — ускоренную П. с непрерывно возрастающей скоростью. Иногда выделяют еще IV стадию — катастрофически ускоренную П. (стадию долома). Третья или четвертая, а иногда и вторая стадии завершаются разрушением (см. *Длительная прочность*). Относительная продолжительность стадий П. может быть различной. Обычно наибольший вклад дает вторая стадия. Если нагрузка или т-ра изменяются, скорость П., соответствующая новому режиму, устанавливается лишь после нек-рого переходного периода. При полной разгрузке материала возвращается только часть деформации. Эти особенности П. играют важную роль для определения деформации П. в нестационарном режиме. Деформация П. происходит как по телу, так и по границам зерен и сопровождается изменениями структуры: дроблением зерна на блоки, перераспределением примесей, рекристаллизацией, выделением новых фаз, перестройкой сетки дислокаций; при этом в материале накапливаются дефекты в виде пор и трещин. Скорость П. резко уменьшается с понижением т-ры и напряжения. Большинство материалов при комнатной т-ре практически не испытывают П., их долговечность (см. *Долговечность материалов*) неограниченна; однако у нек-рых чистых металлов отмечена П. даже при гелиевых т-рах, обусловленная квантово-мех. туннельным эффектом. При комнатной т-ре могут испытывать ползучесть бетоны, грунты. Мгновенная начальная пластическая деформация кристаллических материалов вызывается смещением дислокаций, напряжением активации к-рых ниже приложенного напряжения. Затухающая П. связана с уменьшением плотности подвижных дислокаций в результате их гибели (аннигиляции, выхода на поверхность, оседания у барьеров). Установившаяся П. объяс-

няется динамическим равновесием плотностей гибнущих и вновь возникающих дислокаций. Ускоренная П. обусловлена увеличением числа подвижных дислокаций, связанным отчасти со структурными изменениями, отчасти — с повышением напряжения в результате уменьшения живого сечения изделия; внешнее сужение играет в основном второстепенную роль, и его скорее можно отнести к стадии долома. Осн. механизмы П. сводятся к скоплению дислокаций, диффузии и вязкому течению. П. является активируемым процессом: локальные термические флуктуации позволяют дислокациям преодолевать препятствия при действии приложенных напряжений. На этой основе получено обобщенное кинетическое ур-ние скорости П. на второй стадии:  $\dot{\epsilon} = A \exp [-(U_0 - \gamma\sigma)/kT]$ , где  $A$  — нек-рая константа;  $U_0$  — начальная энергия активации, необходимая для преодоления дислокацией (атомом) энергетического барьера и не только характеризующая температурную зависимость скорости П., но и позволяющая найти ее связь с элементарными процессами деформирования по величине их энергии активации;  $\gamma$  — эмпирический коэфф., характеризующий локализацию напряжений, связанную со структурной неоднородностью материала;  $\sigma$  — напряжение;  $k$  — постоянная Больцмана;  $T$  — абс. т-ра. Это ур-ние справедливо для широкой области условий. Точно описать форму кривой П. можно лишь на основе прямого опыта, однако есть большое число эмпирических и полуэмпирических ф-л. Часто используют ф-лу  $\dot{\epsilon} = a (1 + b\tau^{1/3}) \exp(k\tau)$ , где  $\tau$  — время; остальные величины определяют из опыта. Выбор гипотез и вида функций основывается на данных опыта. Из нек-рой серии опытов определяют коэфф. ур-ния, используемые затем для др. режимов эксплуатации. Популярна гипотеза упрочнения, связывающая скорость П.  $\dot{\epsilon}$  с напряжением и временем ур-нием  $\dot{\epsilon} = h(\epsilon) f(\sigma)$ , где обычно  $h(\epsilon) = \epsilon^{-a}$ ,  $f(\sigma) = B\sigma^n$  или  $f(\sigma) = k \exp(\sigma/A)$ ;  $B, k, n, a$  — постоянные, за-

висящие от т-ры. Гипотеза упрочнения описывает для мн. материалов не только первую и вторую стадии стационарной П., но и П. при нестационарном (напр., ступенчатом) нагружении. Введение добавочного члена, учитывающего повреждаемость, напр. замена  $\exp(\sigma/A)$  на  $\exp[\sigma(1 + k\epsilon)]$ , позволяет описать и третью стадию. Для большей наглядности и удобства описания вводят модельные «тела», т. е. представляют материал как совокупность параллельно и последовательно соединенных упругих и вязких элементов с постоянными или переменными (в функции времени, деформации и скорости П.) характеристиками. Четырехэлементная модель с переменными параметрами хорошо описывает почти все случаи П., но чаще довольствуются моделью с постоянными параметрами. Для учета статистической природы П. материал представляют как совокупность множества описанных тел; этот подход более плодотворен, чем интегральный, но связан со значительными математическими трудностями и требует большого объема добавочных опытов. П. экспериментально изучают, используя спец. установки, в к-рых образец, помещенный в нагревательную камеру, нагружают постоянным грузом (иногда пружинами). Созданы установки, обеспечивающие изменение нагрузок и температур по заданным программам или плавное изменение нагрузки, обеспечивающее постоянство истинного напряжения.

Образец находится в воздухе, вакууме, газе (нейтральном либо агрессивном) или расплаве. Нагревают его, используя внешние источники энергии (нагревательные спирали, электронный луч и др.) или пропуская через него электр. ток. Металлы обычно испытывают на растяжение, хрупкие материалы — на изгиб или сжатие; применяют также высокочувствительные испытания на кручение. П. во мн. случаях определяет работоспособность машин и сооружений, особенно при т-ре больше  $0,3-0,4 T_{пл}$ . Изделия выходят из строя вследствие разрушения, изменения формы и размеров, потери устойчи-

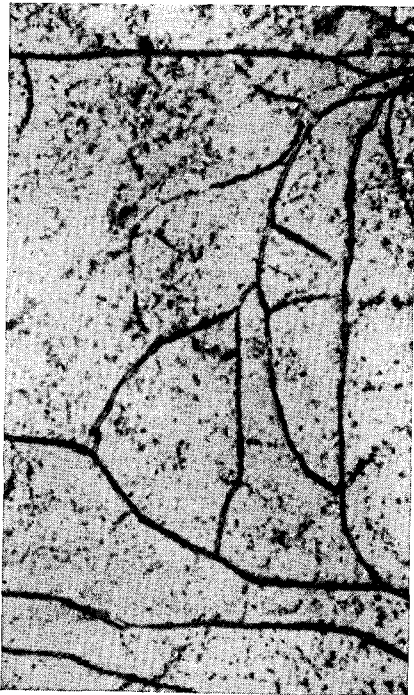
вости при продольном изгибе, осадки сооружений (в результате П. бетона и грунта), ослабления упругих натяжений в соединениях (см. *Релаксация*) и др. причин. Соответственно различны и критерии эксплуатационной работоспособности материала, к-рая может ограничиваться первым, вторым или третьим участком П. и определяется либо накопленной деформацией, либо временем до разрушения. В качестве деформационного критерия часто применяют условный (технический) предел ползучести. Допускаемые скорости П. варьируются в широких пределах, в зависимости от назначения объекта. Так, в парокотельных установках с расчетной долговечностью от 100 до 200 000 ч расчетная скорость П. обычно  $\sim 10^{-5}\%$  в час; в агрегатах кратковременного действия (напр., ракетных двигателях) скорость П. может достичь десятков процентов в час. Нередко на первый план выдвигается не сопротивление П., а стойкость материала к воздействию среды. Чтобы повысить стойкость, часто применяют защитные покрытия (см. также *Коррозионная стойкость*). Повышение сопротивления П. и верхней температурной границы применимости материалов достигается использованием более тугоплавких материалов, а также упрочнением материала и границ зерен. Легированием упрочняют материал и границы зерен (в результате повышения сопротивления кристаллической решетке скользянию дислокаций и диффузии, выделения дисперсных нерастворимых частиц). Термопластической обработкой создают устойчивые дислокационные сетки в зернах (субструктурное упрочнение). Применяют также армирование (см. *Армированные материалы*) более тугоплавкими и прочными частицами (порошковыми материалами типа САП, дисперсноупрочненными материалами), волокнами или пластинами (см. *Композиционные материалы*).

Лит.: Одинг Н. А. [и др.]. Теория ползучести и длительной прочности металлов. М., 1959; Качанов Л. М. Теория ползучести. М., 1960; Работнов Ю. Н. Ползучесть элементов конструкций. М., 1966; Писаренко Г. С. [и др.]. Прочность материалов при высоких температурах. К., 1966; Розенберг В. М. Основы жаропрочности металлических материалов. М., 1973; Регель В. Р.,

Э. Е. уцкер А. И., Томашевский  
Э. Е. Кинетическая природа прочности  
твердых тел. М., 1974. В. Н. Гезинов.  
**ПОЛИГОНАЛЬНАЯ СТРУКТУРА**

(от греч. *πολύγωνος* — многоугольный) — структура, состоящая из элементов (неправильных многоугольников) субструктуры *кристалла*. Впервые исследована в конце 40-х гг. 20 в. при *отжиге* изогнутых *монокристаллов* цинка. Возникает вследствие термически активируемого перераспределения избыточных *дислокаций* одного знака в процессе *полигонизации*. Формированию структуры (рис.) способствуют предварительное деформирование, вызывающее локальный изгиб кристаллической решетки, и высокая *т-ра* отжига. Так, в армко-железе П. с. наблюдается после отжига при *т-ре* 850° С, в электролитическом железе — при *т-ре* 650° С, а в железе, очищенном зонной плавкой, — при *т-ре* 200° С. Если деформирование происходит при повышенной *т-ре* (см. *Ползучесть*), П. с. может возник-

Полигональная структура вольфрама,  $\times 500$ .



нуть в результате динамического возврата. П. с. наблюдается также в горячедеформированных тугоплавких *окислах*, напр. в кристаллах сапфира. В литых металлах и сплавах П. с. возникает вследствие перераспределения дислокаций, появившихся при формировании первичных кристаллов в условиях больших градиентов *т-ры* и концентрации примесей. Такая структура соответствует вторичной микроструктуре, а разориентация областей кристалла, разделенных вторичными границами, достигает нескольких градусов. Кроме того, П. с. возникает в результате термической обработки, приводящей к заживанию *субмикротрещин*, образующихся в сильно упрочненных материалах. При этом увеличиваются конструкционная прочность и надежность изделий (см. *Надежность материалов*). П. с. снижает степень неравномерности упрочненного материала и, следовательно, несколько повышает термическую стабильность структуры по отношению к исходной. Такие изменения, обусловленные образованием П. с., служат основой для разработки некоторых способов субструктурного упрочнения металлов и сплавов. В этих способах, которые получили общее название механотермической обработки, используют такие сочетания пластического деформирования и нагрева, к-рые не приводят к возникновению *рекристаллизации*. Создание П. с. механотермической обработкой особенно эффективно для повышения *жаропрочности* и долговечности изделий (см. *Долговечность материалов*), эксплуатируемых при повышенной *т-ре* (напр., стальных котельных труб).

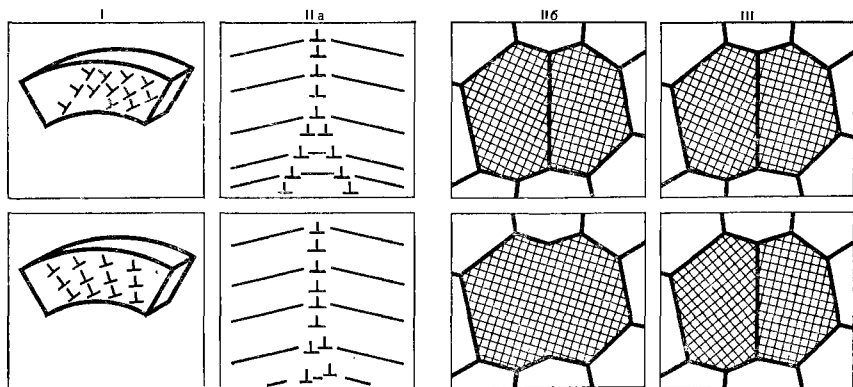
Лит.: Лариков Л. Н. Отдых, полигонизация, рекристаллизация и рост зерен. В кн.: Герцрик С. Д. и др. Физические основы прочности и пластичности металлов. М., 1963; Мовчан Б. А. Границы кристаллов в литых металлах и сплавах. К., 1970; Гордиенко Л. К. Субструктурное упрочнение металлов и сплавов. М., 1973. Л. Н. Лариков.

**ПОЛИГОНИЗАЦИЯ** — образование полигональной структуры. Включает процессы формирования, роста и переориентации субзерен в кристаллах, содержащих избыточные дислокации

одного знака. В процессе П. происходит изменение субструктуры реальных кристаллов, но не изменяется зернистая структура *поликристаллов*. П. соответствует поздней стадии возврата (см. *Возврат кристаллов*) и конкурирует с *рекристаллизацией* при отжиге упрочненных материалов. Механизм П. заключается в термически активированной перестройке дислокационной субструктуры (см. *Дефекты в кристаллах*), приводящей к уменьшению свободной энергии кристаллов. Различают три типа П. (рис.). Полигонизация первого типа, или собственно полигонизация (рис., I), — образование субзерен (полигонов) вследствие «перепозиционирования» избыточных краевых дислокаций одного знака. Этот процесс в наиболее чистом виде можно наблюдать при нагреве пластически изогнутых *монокристаллов*. При деформации др. видов в реальных поликристаллических материалах возникает множественное скольжение (см. *Пластичность*), образуются *ячеистые структуры*. В процессе *отжига* происходит упорядочение структуры субграниц ячеек в виде более или менее правильных дислокационных сеток. Полигонизация второго типа, или «рекристаллизация на месте», заключается в росте субзерен. Один из механизмов этого роста сводится к термически активированному перемещению точек пересечения непараллельных субграниц, внешне напоминающему функционирование за-

стекки «молния» (рис., Iа). Другой механизм — *коалесценция* соседних субзерен в результате уменьшения разориентации между ними (рис., Iб). Он преобладает при малых разориентациях субзерен ( $< 1^\circ$ ). Полигонизация третьего типа заключается в увеличении взаимной разориентации субзерен без изменения их размера или формы (рис., II). Это явление впервые наблюдали при отжиге монокристаллов металлов, облученных нейтронами, в условиях, способствующих образованию дислокационных петель. Значительное увеличение разориентации субзерен связано с поглощением растущих при отжиге дислокационных петель. Одновременно снимается большая часть радиационного *упрочнения*. Скорость П. всех типов быстро возрастает с повышением т-ры. При повышенной т-ре П. может происходить непосредственно в ходе пластического деформирования — т. н. динамическая полигонизация, влияющая на *ползучесть* материалов. Степень деформации слабее влияет на скорость П., чем на скорость рекристаллизации. Поэтому при малых ее степенях преобладает полигонизация. В материалах с плотной упаковкой кристаллической решеткой П. протекает медленнее, чем в материалах с более рыхлой решеткой. Так, металлы с объемноцентрированной кубической решеткой вследствие П. разупрочняются быст-

Изменение субструктуры кристаллов при полигонизации первого (I), второго (IIа, IIб) и третьего (II) типов.



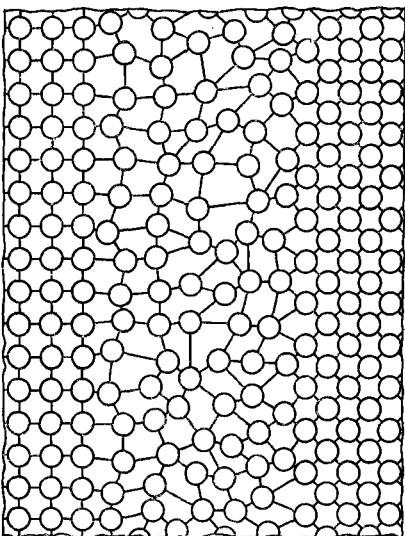
рее, чем металлы с границентрированной кубической решеткой. В материалах с одинаковой решеткой влияние П. усиливается с ростом энергии дефектов упаковки. На скорость П. значительно влияют растворимые примеси, уменьшая термическую подвижность отдельных дислокаций, а также изменяя энергию дефектов упаковки. Дисперсные частицы второй фазы слабо влияют на формирование субзерен, но могут существенно задерживать их рост. Влияние дисперсных частиц усиливается по мере увеличения разориентации субзерен и особенно по мере усложнения структуры субзерен. П. способствует увеличению конструкционной прочности, жаропрочности, надежности (см. *Надежность материалов*) и долговечности (см. *Долговечность материалов*) изделий.

Лит.: Лариков Л. Н. Пластическая деформация и подвижность атомов в кристаллической решетке. В кн.: Металлы, электроны, решетка. К., 1975.

Л. Н. Лариков.

**ПОЛИКРИСТАЛЛ** (от греч. πολύς — многочисленный) — кристаллическое тело, состоящее из большого числа различно ориентированных кристаллитов. Каждый кристаллит состоит из единой кристаллической решетки,

Схема сочленения смыкающихся кристаллитов в поликристалле.



КРИСТАЛЛИТЫ      ОБЛАСТЬ СОЧЛЕНЕНИЯ      КРИСТАЛЛИТЫ

но отличается от соседних либо ее ориентацией (однофазный П.), либо ориентацией, типом решетки и хим. составом (гетерофазный П.). Возникают кристаллиты независимо друг от друга при кристаллизации жидкого раствора, расплава, пара или из твердой среды, испытывающей *перекристаллизацию* (вследствие фазового превращения или твердофазной хим. реакции) либо *рекристаллизацию*. В каждой из исходных сред зарождаются центры, из к-рых и разрастаются новые кристаллиты. Пока не происходит их взаимного смыкания, у кристаллитов относительно правильная форма. Однако поскольку с течением времени кристаллиты смыкаются, и смыкаются неупорядоченно (из-за независимости времени и места зарождения), их окончательная форма оказывается неправильной, не обусловленной кристаллографически. В зависимости от внешних условий могут преобладать равноосные (полиэдры), пластинчатые или столбчатые формы. П. характеризуют размером кристаллитов, давая усредненную оценку или распределяя по размерам с указанием диапазона преобладающих размеров (на этом основана условная шкала оценок в баллах). При неравноосной форме кристаллитов оценка дается по двум габаритным размерам. Размеры кристаллитов гетерофазного П. оценивают отдельно по фазовым структурным составляющим. Если кристаллиты ориентированы преим. равномерно (рис.), св-ва такого П. в среднем во всех направлениях одинаковы, т. е. материал изотропен (см. *Изотропия*). Если же кристаллиты определенным образом ориентированы относительно некоторого направления, это свидетельствует о наличии текстуры (см. *Текстура керамики*, *Текстура металла*). Причиной ее образования являются ориентированное перемещение атомов к фронту кристаллизации при образовании П., кристаллографическая предопределенность зарождения центров кристаллизации (когда исходная среда кристаллическая), направленное пластическое деформирование. Текстура П. зависит от

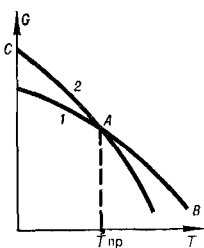
режимов технологической обработки материала и создает в нем статистическую *анизотропию* св-в, к-рая часто определяет качество изделий. Каждый кристаллит, входящий в П. и являющийся монокристалльным, при определенных условиях может стать П. (напр., при пластическом деформировании или фазовом превращении). Различают особые виды П., промежуточные между поликристаллом и монокристаллом: крупноблочная монокристаллическая субструктура монокристалла (или кристаллита в составе П.) с сильной разориентацией блоков; субструктура *полигонизации* в деформированных кристаллах; тонкая субструктура кристаллов *твердых растворов* в начальных (предпереходных) стадиях распада. См. также *Границы зерен, Кристалл*.

Лит.: Штейнберг С. С. Металловедение. Свердловск, 1961; Салтыков С. А. Стереометрическая металлография. М., 1970; Ван Флек Л. Х. Микроструктура. В кн.: Физическое металловедение, в. 2. Пер. с англ. М., 1968.

В. И. Архаров.

**ПОЛИМОРФИЗМ** (от греч. *πολύμορφος* — многообразный) — 1) **Полиморфизм в материалах** — свойство материалов образовывать различные кристаллические структуры (модификации) при изменении внешних условий, сохраняя химический состав. Теоретические представления о П. в м. развиваются на основе термодинамических (фазовый аспект) и структурных исследований. Полиморфизм простых веществ входит в понятие аллотропии, включающей также способность элементов существовать в виде молекул с различным числом атомов (напр., кислород  $O_2$  и озон  $O_3$ ; фосфор  $P_2$  и фосфор  $P_4$ ). Полиморфные модификации отличаются строением кристаллической решетки (а следовательно, и св-вами) и стабильны в определенных областях т-ры и давления. Каждую модификацию обозначают греч. буквой — соответственно *альфа*, *бета*, *гамма* и т. д. (см. *Альфа-фаза*, *Бета-фаза*, *Гамма-фаза*), наиболее низкотемпературную из них — обычно буквой *альфа*. Полиморфные превращения, как правило, представляют собой фазовые переходы перво-

го рода, при к-рых скачком изменяются кристаллическая структура, удельный объем и энтальпия, что сопровождается выделением (или поглощением) тепла. Термодинамические функции и физ. св-ва при этом в пределах устойчивости фазы изменяются непрерывно. Фазовые переходы второго рода не сопровождаются скачкообразным изменением термодинамических функций и удельного объема, скачком изменяются их производные — удельная *теплоемкость*, *коэфф. термического расширения*. К фазовым переходам второго рода относятся изменения упорядоченности сплавов, ферромагн. и сегнетоэлектр. переходы. При упорядочении сплавов может измениться симметрия кристаллической решетки, вследствие чего переходы порядок — беспорядок рассматриваются как полиморфные превращения. Переход *ферромагнитных материалов* и *антиферромагнитных материалов* в парамагнитное состояние при нагревании представляет собой переход порядок — беспорядок в магн. структуре и не сопровождается изменением кристаллической структуры, вследствие чего их не следует относить к полиморфным превращениям. Полиморфные превращения могут быть *монотропными* (необратимыми) и *энантиотропными* (обратимыми). Монотропн, напр., переход *алмаз — графит*. Превращения модификаций железа, титана, циркония, гафния, *редкоземельных элементов*, *двуокиси кремния* и нек-рых др. *окислов* — энантиотропны. Среди возможных различных кристаллических фаз в данных термодинамических условиях (т-ра и давление) стабильной будет фаза с миним. свободной энергией. В точке превращения  $T_{пр}$  свободная энергия  $G$  обеих модификаций одинакова (рис. ), и две фазы



Зависимость свободной энергии альфа-фазы (1) и бета-фазы (2) от температуры при полиморфных превращениях.



ходится в термодинамическом равновесии. Области устойчивости модификаций определяются фазовыми диаграммами равновесия. Метастабильные фазы — устойчивые в данных условиях состояния, не соответствующие значению абсолютного минимума свободной энергии. Область существования метастабильной альфа-модификации ограничивается участком кривой АВ, бета-модификации — кривой АС (см. рис.). Образование метастабильных фаз возможно только при фазовых превращениях первого рода. Металлы и сплавы, в которых возможны полиморфные превращения, можно подвергать *термической обработке*. Так, нагрев железуглеродистых и некоторых *меди сплавов* выше критических точек и последующее охлаждение со скоростью, подавляющей диффузию, позволяют зафиксировать модификации кристал. материала в виде метастабильных фаз. В метастабильном (закаленном, переохлажденном) состоянии кристаллический материал может находиться до тех пор, пока не будет выведен из него каким-либо внешним воздействием. В таком состоянии при обычных условиях находится алмаз, кубическая модификация *нитрида бора* (боразон), тридимит, кристобалит — стабильные в области высоких температур. Под действием давления в точке превращения уменьшается объем, увеличивается тем самым *плотность* материала.

В области сверхвысоких давлений (см. *Высоким давлением обработка материалов*) получены кристаллические модификации углерода (кубический алмаз, гексагональный лонсдэлит), двуокиси кремния (моноклинный коусит и тетрагональный стипшовит), нитрида бора (кубический боразон со структурой сфалерита и гексагональная модификация со структурой вюрцита). При высоких давлениях увеличивается вклад металлической связи, что установлено для алмаза, кремния и германия. Кремний при давлении  $\approx 123\,000\text{ ат}$  и германий при давлении  $\approx 200\,000\text{ ат}$  приобретают структуру белого олова и св-ва металлов. Большое влияние на П. в м. и на кинетику фазовых превращений оказывают примеси, проникающее излучение (нейтроны, гамма - лучи),

мех. воздействие (деформирование, трение, царапание), ударные волны, что сопровождается образованием фаз с высокой концентрацией дефектов кристаллической решетки. Природа хим. связи и энергетические закономерности проявляются в геометрии атомного строения кристаллических материалов. Возможность взаимных переходов структурных типов при П. в м. геометрически можно представить как сдвиг, растяжение (сжатие) исходной структуры по определенным кристаллографическим направлениям (напр., при альфа  $\rightarrow$  гамма-превращении железа растяжение слоев по  $\{001\}$ ), изменение углового расположения структурных групп (напр., тетраэдров  $\text{SiO}_4$  в *силикатах*) или чередование атомных слоев (напр., переходы от плотнейшей гексагональной к плотнейшей кубической упаковки, образование полиципных разновидностей слоистых структур). Полиморфные превращения могут совершаться с изменением (углерод) и без изменения (двуокись кремния, сульфид цинка) координационного числа; с изменением (углерод) и без изменения (железо) преимущественного характера хим. связи; с образованием упорядоченных (при низких т-рах) и неупорядоченных (при повышении т-ры) структур. Кроме того, полиморфные модификации могут отличаться ретикулярной плотностью идентичных плоскостей кристаллической решетки, типом структуры (координационная, слоистая), объемом междоузлий. Изменение этих характеристик влияет на хим., магн., электр. и мех. св-ва: изменяется *твердость* модификаций углерода, ными становятся магн. характеристики железа, изменяется удельный объем температурных разновидностей кремнезема и олова и г. д. В тонких пленках полиморфные модификации часто существенно отличаются от модификаций в массивных образцах. Изменение св-в модификаций учитывают как в процессе их практического использования, так и для предотвращения их проявления (выбор технологии). Полиморфные превращения определяются по изменению физ. св-в материала. Атомную

кристаллическую структуру различных полиморфных модификаций исследуют, используя дифракцию рентгеновских лучей, электронов и нейтронов.

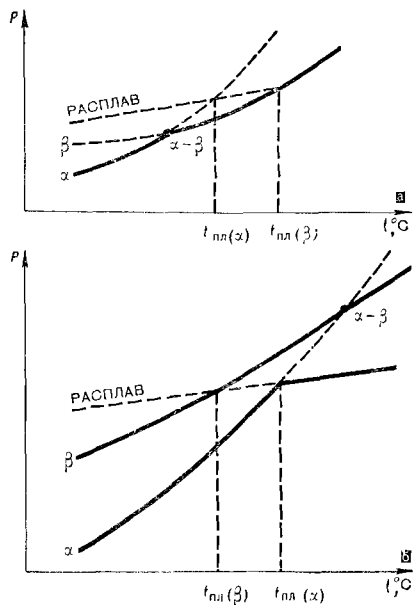
Лит.: Белов Н. В. Структура ионных кристаллов и металлических фаз. М., 1947; Металловедение и термическая обработка стали. Справочник, т. 1. М., 1961; Боккий Г. Б. Кристаллохимия. М., 1971; Гранадчиков В. Г., Смирнова Н. Л., Белов Н. В. Полиморфные переходы в системе структурных типов элементов. «Кристаллография», 1972, в. 1; Шаскольская М. П. Кристаллография. М., 1976; Шуберт К. Кристаллические структуры двухкомпонентных фаз. Пер. с нем. М., 1971; Мейер К. Физико-химическая кристаллография. Пер. с нем. М., 1972; Пенкаля Т. Очерки кристаллохимии. Пер. с польск. Л., 1974; Гейлор К., Дарби М. Физика редкоземельных соединений. Пер. с англ. М. 1974. Л. Н. Баженова.

2) Полиморфизм в минералах — свойство минералов существовать в нескольких структурных формах (полиморфных модификациях) при одном и том же химическом составе. Устойчивость полиморфных модификаций определяется состоянием миним. свободной энергии и зависит от состава (с учетом изоморфных примесей, см. *Изоморфизм*) и термодинамических условий (давления, т-ры). Каждой полиморфной модификации соответствует определенное (по давлению и т-ре) поле устойчивости на диаграмме состояния, что определяет возможность их получения в процессе кристаллизации. Одни вещества (напр., азотнокислый аммоний, существующий в пяти модификациях при т-ре 17–80° С) легко получить в различных модификациях, для других (напр., углерода) необходимо очень резкое изменение внешних условий. Иногда один и тот же минерал существует в двух или нескольких модификациях при близких термодинамических условиях (напр., рутил — анатаз — брукит). Возникновение той или иной модификации может быть связано с составом раствора, содержанием примесей, условиями кристаллизации и др. генетическими факторами. Часто полиморфные модификации в метастабильном состоянии существуют вне термодинамического поля устойчивости; они могут указывать на усло-

вия образования минерала, являясь своеобразными «геологическими термометрами».

На диаграмме состояния различают энантиотропные превращения (рис. а), для которых кривая полиморфного превращения расположена в устойчивой области, что определяет возможность взаимных переходов, и монокотропные превращения (рис. б), для к-рых кривая полиморфного превращения расположена в неустойчивой области, что определяет невозможность обратимых переходов. Механизм и скорость полиморфных превращений определяются энергетическими характеристиками исходных и конечных структур, зависящих от типа хим. связи и способа размещения атомов в структуре. У модификации, устойчивой при более высокой т-ре и характеризующейся большей внутренней энергией, меньше координационные числа, больше межатомные расстояния или иной тип хим. связи. Полиморфные превращения могут быть связаны с изменением вторичной координации

Полиморфные превращения на диаграмме состояния: а — энантиотропные превращения; б — монокотропные превращения ( $\alpha$  и  $\beta$  — полиморфные модификации).



(быстрые — со смещением атомов, медленные — с перестройкой структуры), с разупорядочением (быстрые — вследствие вращений, медленные — в результате замещений), с изменением первичной координации (быстрые — с расширением, медленные — с перестройкой структуры) и с изменением типа хим. связи (обычно медленные). Часто полиморфные превращения происходят в твердом состоянии: реконструктивные (например, *графит — алмаз, кварц — тридимит*), сдвиговые (альфа-кварц — бета-кварц и др.), скрытые (ферриты и сегнетоэлектрики при переходе *Кюри точки*) и диффузионные (порядок — беспорядок в *оливинах, пироксенах, полевых шпатах* и др.). Сдвиговые превращения широко распространены среди слоистых структур (графита, слоистых *силикатов, сульфидов* и др.). С П. в м. связано возникновение в природе псевдоморфоз (см. *Псевдоморфизм*) и параморфоз (минералов, кристаллы к-рых имеют внешнюю форму одной модификации и внутреннюю структуру другой). Широко распространены ориентированные параморфозы низкотемпературного кварца по высокотемпературному. Близость структур полиморфных модификаций часто приводит при переходах к структурно согласованным ориентациям. Полиморфные модификации устанавливают в результате структурных исследований (*нейтроннографического анализа, рентгеноструктурного анализа, электронографического анализа*), а также по структурно чувствительным физ. св-вам. Для прозрачных минералов весьма эффективны кристаллооптические определения (см. *Кристаллооптический анализ*). Исследования полиморфных преобразований под воздействием термодинамических факторов и хим. св-в среды важны для установления критериев структурного типоморфизма минерала, позволяющих решать вопросы генезиса геологических образований. Такие исследования лучше всего осуществляются методами термо-баро-рентгенографии. Часто полиморфные превращения происходят при строго определенных т-ре и давлении (переходы первого рода); иногда они протекают в процессе длительных постепенных переходов одной фазы в дру-

гую (переходы второго рода). В метастабильных модификациях одной структуры (например, *силикаты*) устойчивы, другие (например, *окислы*) неустойчивы. См. также *Полиитизм*.

Лит.: Аншелес О. М. Начала кристаллографии. Л., 1952; Боккий Г. В. Кристаллохимия. М., 1971; Эддисон У. Аллотропия химических элементов. Пер. с англ. М., 1966; Верма А., Кришна П. Полиморфизм и полиитизм в кристаллах. Пер. с англ. М., 1969. В. А. Франк-Каменецкий.

**ПОЛИРИТ** (от лат. *polio* — делаю гладким, полирую) — порошкообразный полирующий материал, содержащий окислы *редкоземельных элементов*. Помимо двуокиси церия (не менее 45%) и окислов других редкоземельных элементов (более 48%) содержит двуокись тория (следы), окись натрия (свыше 0,1%), двуокись кремния (~1%), небольшие к-ва пятиокиси фосфора и окислов железа. Размер частиц около 10 мкм. Полирующая способность П. (30 ме сполитованного стекла за 10 мин) в два-три раза выше, чем *крокуса*. П. получают термическим разложением оксалатов или других солей редкоземельных элементов цериевой подгруппы.

П. придает стеклу особую, не исчезающую со временем *прозрачность*, вследствие чего его применяют для полирования стекол точных оптических инструментов — призм, линз и пр. На полирит разработаны СМТУ 101—54.

Лит.: Серебrenников В. В. Химия редкоземельных элементов, т. 1, кн. 1. Томск, 1959; Продукция редкометаллической промышленности. Справочник, ч. 3. М., 1968. В. А. Оболончик.

**ПОЛИРОВАЛЬНАЯ ПАСТА** — паста, отличающаяся полировальной способностью. Представляет собой композицию из *абразивных материалов*, связующих и поверхностно-активных веществ. В качестве абразивных материалов используют природные и синтетические тонкодисперсные порошки, гл. обр. *окислов железа, хрома, алюминия, кремния, магния, титана, кальция, циркония, церия и тория*, а также синтетических *алмазов, нитридов бора* (эльбора, кубонита, гексаянта) и метал-

лоподобных соединений (карбидов, боридов, нитридов, силицидов). Связующими и поверхностно-активными веществами служат природные и синтетические жирные к-ты и их производные (мыла, воски, спирты), углеводороды различных модификаций, гликоли и их производные, некоторые соли, полимеры и др. Наиболее распространены пасты хромовая, содержащая порошок окиси хрома (62—65%) и органическую основу (35—38%), и алмазная, в состав к-рой входит порошок алмаза (2—20%), стеариновая к-та (10—18%), этиленгликоль (20—30%) и др. Применяют также пасты составов: окись хрома (80%), олеиновая к-та, стеарин и парафин (20%); окись железа (36%), окись хрома (36%), стеарин (28%); мел или тальк (95%) и вазелин (5%) и др. П. п. обрабатывают поверхности металлов и их сплавов, стекла, кварца, керамических материалов, полупроводниковых материалов и т. п. Кроме того, П. п. используют для предварительного полирования стали под гальванические покрытия, для полирования электролитических покрытий при никелировании и др. На П. п. разработаны ГОСТы 8217—56, 16877—71. См. также *Доводочная паста*.

*Лит.*: Киселев С. П. Полирование металлов. Л., 1967; Кудасов Г. Ф. Абразивные материалы и инструменты. Л., 1967; Гороховский В. А. [и др.]. Новые полирующие материалы. «Стекло и керамика», 1972, № 5; Самсонов Г. В. Новые абразивные материалы для шлифования и доводки. «Порошковая металлургия», 1973, № 7; Основы проектирования и технология изготовления абразивного и алмазного инструмента. М., 1975.

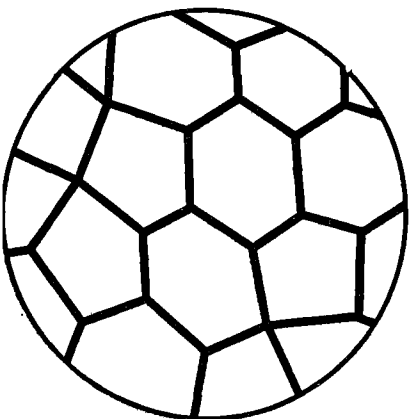
Г. Г. Карюк, Е. И. Мошковский.

**ПОЛИРОВАННОЕ СТЕКЛО** — листовое стекло с улучшенным микро-рельефом поверхности. Не искажает изображения при рассмотрении сквозь него предметов под углом 20°. П. с. изготавливают мех. шлифованием и полированием обеих поверхностей на индивидуальных станках или конвейерах, а также огненным полированием в ванне с расплавленным металлом (флоат-процесс). Хим. состав П. с. (%):  $\text{SiO}_2$  — 72 ÷ 73;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  — 1,5 ÷ 2;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  — до 0,1;  $\text{CaO}$  — 9 ÷ 9,5;  $\text{MgO}$  — 3 ÷ 3,5;

$\text{Na}_2\text{O}$  — 13 ÷ 13,5;  $\text{SO}_3$  — 0,3 ÷ 0,4. Плотность 2,47 ÷ 2,50 г/см<sup>3</sup>; прочность на изгиб 300 ÷ 400 кгс/см<sup>2</sup>, прочность на сжатие 5000 ÷ 6000 кгс/см<sup>2</sup>; микротвердость 500 ÷ ÷ 600 кгс/мм<sup>2</sup>; модуль Юнга 7000 ÷ ÷ 7500 кгс/мм<sup>2</sup>; коэффициент Пуассона 0,22; температурный коэфф. линейного расширения (т-ра 20° С)  $85 \cdot 10^{-7}$  град<sup>-1</sup>; теплоемкость (т-ра 20° С) 0,2 ккал/кг · град; коэффициент теплопроводности (т-ра 20° С) 0,77 ккал/м · ч · град; светопрозрачн. 87%; термостойкость 60 — 70° С; коэфф. преломления 1,5168. По хим. стойкости П. с. соответствует III и IV гидролитическим классам. Прочность стекла на изгиб и удар, а также термостойкость существенно улучшают воздушной закалкой, ионным обменом и др. способами. Поточные линии для флоат-процесса состоят из дозирочно-смесительного отделения, где приготавливают шихту, газовой или газозлектроической ванной печи (с макс. т-рой варки стекла 1580—1600° С), флоат-ванны, печи отжига, линий автоматизированного раскроя ленты на листы, укладки их в стопы и упаковки. Все процессы автоматизированы и управляются ЭВМ. Струя стекломассы (т-ра ~ 1060° С) из ванной печи по сливному лотку поступает во флоат-ванну — бассейн, выложенный шамотными брусками, находящимися в металлическом кожухе, и залитый слоем расплавленного олова (40—100 мм). Для регулирования т-ры по длине флоат-ванны установлены разделительные стенки и холодильники. Чтобы предупредить окисление оловянного слоя, пространство над ванной заполнено защитной газовой средой. Растекаясь по поверхности олова, стекломасса образует слой, из к-рого и формируют ленту. Производительность поточных линий флоат-процесса 500—700 т стекла в сутки или 8—12 млн. м<sup>2</sup> в год (толщина ленты 6 мм, ширина ленты с бортами 3,2—4,1 м). Крупногабаритное П. с. для витрин изготавливают по ГОСТу 13454—68 (длина листов до 4450, ширина до 2950, толщина до 7 мм); П. с. для зеркал, мебели, средств транспорта и нужд строительства — по ГОСТу 7132—61 (толщина листов 3 ÷ 7, длина 300 ÷ ÷ 2200, ширина 250 ÷ 1400 мм).

**ПОЛИТИПИЗМ** (от греч. *πολύς* — многочисленный и *τύπος* — отпечаток, форма) — свойство кристаллических материалов с «бесконечными» в одном или двух направлениях структурными элементами образовывать различные структуры (политипы), отличающиеся взаимным расположением этих элементов. У таких структур ближайшие координационные сферы чаще всего сохраняются. Политипы слоистых материалов обозначают преим. цифрой с буквой и индексом, напр.  $2M_1$ ,  $2M_2$  и  $4H$ , где буквы указывают симметрию решетки ( $M$  — моноклинная,  $H$  — гексагональная), цифры 2 и 4 — количество в элементарной ячейке слоев, из упаковки к-рых состоит структура, индексы 1 и 2 служат для различия сходных по образованию, но разных по структуре политипов. П. характерен, напр., для структур, основанных на плотнейшей упаковке (*сфалерита*, *пиритов*, *графита*, *слюда*, *гидротермальных минералов* и др.). П. — частный случай полиморфизма. В то же время для политипов можно предсказывать теоретически все мыслимые модификации, а для полиморфных модификаций этого сделать нельзя. Различия между внутренней энергией различных сочетаний элементов структуры, т. е. энергией различных политипов, часто настолько невелики, что зарегистрировать их пока не удалось.

Полиэдрическая структура.



Полиморфный же переход сопровождается заметным изменением внутренней энергии. В этом отношении П. приближается к фазовым переходам второго рода. На образование политипов оказывают влияние т-ра и скорость кристаллизации, наличие примесей, винтовые и краевые дислокации, возникающие при росте. Причиной П. может быть и мех. воздействие на кристалл.

Лит.: Верма А., Кришна П. Полиморфизм и политипизм в кристаллах. Пер. с англ. М., 1969. В. Е. Теплин.

**ПОЛИЭДРИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА** (от греч. *πολύεδρος* — многогранный) — структура материала, представляющая собой совокупность кристаллических полиэдров (кристаллов, имеющих форму пространственных многогранников). В поликристаллических материалах такая структура (рис.) часто формируется в процессе собирательной и вторичной рекристаллизации, что сопровождается выравниванием искривленных границ зерен, приводящим к понижению термодинамического потенциала материала вследствие уменьшения поверхности границ и общей граничной энергии. П. с. стабильна в условиях повышенных т-р. Материалы с подобной структурой хорошо сопротивляются высокотемпературной ползучести и усталостному нагружению при высоких т-рах.

Лит.: Бунин К. П., Баранов А. А. Металлография. М., 1970; Бурке Дж. Е., Тарналл Д. Рекристаллизация и рост зерен. В кн.: Успехи физики металлов. Пер. с англ. М., 1956; Кенеди А. Дж. Ползучесть и усталость в металлах. Пер. с англ. М., 1965.

Л. В. Тихонов.

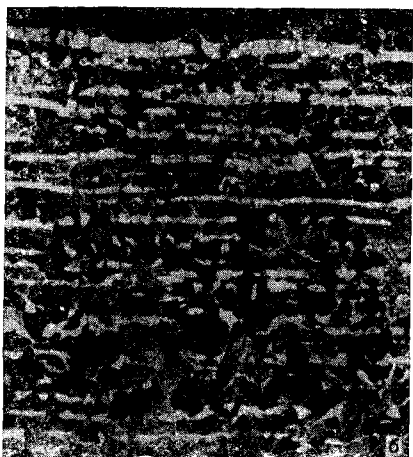
**ПОЛОНИЙ** (Polonium; от лат. *Polonia* — Польша),  $Po$  — радиоактивный хим. элемент VI группы периодической системы элементов; ат. н. 84, ат. м. наиболее долгоживущего изотопа 209. Мягкий металл серого цвета. Наиболее характерная степень окисления +4; известны также степени окисления —2, +2 и +6. Стабильные изотопы неизвестны. Из 27 радиоактивных изотопов наиболее долгоживущие — изотопы  $^{209}Po$ ,  $^{208}Po$  и  $^{210}Po$  с периодами полураспада соответственно 42 года, 2,9 года и 138,4 дней. Изотопы  $^{209}Po$  и  $^{208}Po$

практически не используются, поскольку образуются в ничтожных количествах при бомбардировке висмута протонами или дейтронами. Наиболее доступный изотоп  $^{210}\text{Po}$ , образующийся при распаде радия, открыт польским химиком и физиком М. Склодовской-Кюри при изучении радиоактивности урановых минералов. Равновесное содержание изотопа  $^{210}\text{Po}$  в радии 0,02%. Содержание П. в земной коре  $3 \cdot 10^{-14}\%$ . П. существует в двух модификациях: низкотемпературной альфа-форме с простой кубической решеткой и бета-форме с простой ромбоэдрической решеткой. Фазовое превращение происходит при т-ре около  $36^\circ\text{C}$ . Плотность металлического альфа-полония (т-ра  $20^\circ\text{C}$ )  $9,196\text{ г/см}^3$ ,  $t_{\text{пл}} 254^\circ\text{C}$ ;  $t_{\text{кип}} 962^\circ\text{C}$ ; температурный коэфф. линейного расширения (от  $-196$  до  $+30^\circ\text{C}$ )  $2,3 \cdot 10^{-5}\text{ град}^{-1}$ ; удельное электрическое сопротивление (т-ра  $0^\circ\text{C}$ ) альфа-полония  $42 \pm 10\text{ мком}\cdot\text{см}$ . Соединения полония с установленным составом: трех-, дву- и моноокись, тетра- и дигалогениды, моносульфид, основные нитрат и сульфат, карбонат, хромат, йодат, фосфат и др. П. сильно токсичен. Предельно допустимое содержание его в воздухе  $4 \cdot 10^{-11}\text{ мг/м}^3$ . Работы с ним проводят в герметических боксах со спец. фильтрационной системой. Миллиграммовые количества П. получают, облучая висмут нейтронами. Осн. методы отделения П. от висмута заключаются в растворении облученного висмута в к-те и восстановлении П. до элементарного состояния. Очищают П. вакуумной сублимацией. П. применяют как источник тепла в термоэлектрических генераторах тока. Сплавы П. с бериллием используют для изготовления нейтронных источников с низкой гамма-активностью. Лит.: Вдовенко В. М. Современная радиохимия. М., 1969; Бэгнолл К. Химия селена, теллура и полония. Пер. с англ. М., 1971.

Р. А. Дьячкова, В. И. Спицын.  
**ПОЛОСЧАТАЯ СТРУКТУРА**,  
строчечная структура —  
структура материала, составляющие  
(фазы) которой отличаются полосча-  
тым (строчечным) расположением.

Образуется при пластическом деформировании двух- или многофазных сплавов либо твердых растворов с хорошо выраженной дендритной ликвацией, когда участки каждой фазы или твердого раствора разного состава вытягиваются, превращаясь в полосы. П. с. образуется также при направленном росте монокристаллов в результате сосредоточения дислокаций вдоль границ столбчатых субзерен и при направленном росте эвтектических зерен в некоторых эвтектических сплавах. В сталях различают первичную П. с., образующуюся при горячем деформировании, в процессе которого дендритные ветви

Полосчатая структура стали: а — первичная,  $\times 50$ ; б — вторичная,  $\times 100$ .



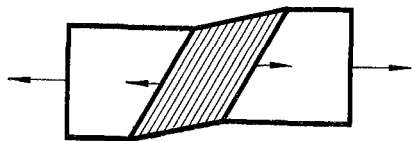
Дендриты) вытягиваются в направлении течения металла (рис., а), и вторичную, или ферритную, П. с. (рис., б), образующуюся в результате выделения избыточного феррита в полосах, соответствующих осевым или междусосным участкам дендритов аустенита; полосами могут располагаться и другие продукты распада аустенита. Вторичная П. с. может образовываться и при деформировании стали при температурах двухфазного (феррит + аустенит) состояния. Различают еще карбидную полосчатость в сталях с карбидной *эвтектикой* в литом состоянии и полосчатость, связанную с большим количеством крупных, сильно вытянутых *нематаллических включений*. Сталь с П. с. обладает повышенной *анизотропией* св-в, особенно *пластичности* и *вязкости*, которые в поперечном направлении значительно ниже, чем в продольном. Излом образцов с П. с. может быть слоистым (шиферным) (см. *Излом металла*), нередко он служит признаком брака. См. также *Волокнистая структура*.

Лит.: Голиков И. Н. Дендритная ликвация в стали. М., 1958.

Д. Н. Малиночка.

**ПОЛОСЫ ЧЕРНОВА — ЛЮДЕРСА** — полосы на поверхности металлов, возникающие от областей локализованной сдвиговой пластической деформации, окруженных недеформированным металлом. Названы по имени рус. металлурга Д. К. Чернова и нем. металлурга Л. Людерса. Полосы возникают, если напряжение достигло верхнего предела *текучести* в областях с незначительным критическим напряжением сдвига, а также в местах с высокой концентрацией напряжений. Ориентированы полосы под определенным углом к направлению нагрузки. Внутри полос сдвиговая деформация приблизительно постоянна. Ее увеличение и соответствующее удлинение образца при пост. напряжении нижнего предела текучести происходят вследствие рас-

Полосы Чернова—Людерса, возникшие под действием растягивающих напряжений.



та полос до тех пор, пока растущие навстречу друг другу полосы встретятся или достигнут конца образца. Фронт такой полосы при росте сохраняет свое направление, скорость его пропорциональна скорости деформирования. В области полос поперечное сечение образца уменьшается (рис.). Полосы наблюдаются преим. в металлах с объемноцентрированной решеткой, содержащих незначительное количество примесей, а также в недостаточно чистых *монокристаллах* с др. кристаллическими решетками.

Лит.: Д. К. Чернов и наука о металлах. Л.—М., 1950; Фридель Ж. Дислокации. Пер. с англ. М., 1967; Физическое металловедение, в. 3. Пер. с англ. М., 1968.

П. В. Рябо.

**ПОЛУДЫ** — слой олова, наносимые на металлическую поверхность в процессе *лужения*. В СССР для создания покрытий используют олово марок О1 и О2, содержащее миним. количество вредных для здоровья примесей (соответственно 0,1 и 0,44%). Олово обладает значительной хим. стойкостью, не окисляется на воздухе, слабо реагирует с разбавленными растворами к-т (серной, соляной и азотной) и не растворяется в крепкой азотной к-те. Крепкие растворы щелочей при нагревании растворяют олово с образованием станнатов. Сернистые соединения на олово почти не действуют. По отношению к железу олово более электроположительно, вследствие чего не защищает его от атм. коррозии. Под воздействием органических веществ, содержащихся в пищевых продуктах, потенциал олова становится более отрицательным, и оно надежнее защищает поверхность от коррозии. Защитные св-ва покрытия улучшаются с уменьшением пористости слоя. Продукты коррозии олова почти безвредны для человеческого организма. При низких т-рах белое олово переходит в серое, рассыпающееся в порошок (явление «оловянной чумы»). П. наносят горячим способом (погружением в расплавленное олово), осаждением гальваническим (из кислых либо щелочных электролитов) или контактным (т. н. внутренним электролизом). Покрытие, полученное горячим способом, отличается большой хим.

стойкостью, однако его нанесение связано со значительным расходом олова. Хим. стойкость гальванического покрытия повышают оплавлением. Покрытия из кислых электролитов характеризуются удовлетворительным качеством. Щелочные электролиты имеют более высокую рассеивающую способность, чем кислые, и обеспечивают получение мелкокристаллических легко оплавляемых покрытий. П. пластичны, легко выдерживают вальцевание, штампование и вытяжку. Изделия, покрытые П., легко паять. Для увеличения срока хранения луженых изделий, подвергающихся пайке, а также повышения коррозионной стойкости и стойкости к воздействию низких т-р покрытия оплавляют. Полудами покрывают жесть, используемую для изготовления консервной тары (толщина слоя олова 1,5—2,5 мкм); столовые приборы, кухонную посуду (10—25 мкм); спец. детали радиоаппаратуры (10—15 мкм). Кроме того, П. применяют для защиты кабелей от действия серы, находящейся в электроизоляционном слое резины; для герметизации свинчиваемых резьбовых соединений; для предохранения стальных изделий от излишней твердости при азотировании; с декоративной целью (часто с дополнительным нанесением лаков и красок). Тонкие контактные покрытия, облегчающие пайку мягкими припоями, наносят на поверхность мелких изделий. Особой разновидностью П. является покрытие, подобное кристалл-лаку и напоминающее по внешнему виду изморозь на стекле. Для его создания на поверхность изделий наносят слой олова толщиной 3—4 мкм, затем оплавляют его в печи и охлаждают. После охлаждения их вновь лудят, выявляя границы зерен первого оплавленного слоя (создавая узорчатость). Такое покрытие (с дополнительно нанесенными цветными лаками или подвергнутое электрохимическому окрашиванию) применяют при изготовлении фурнитуры, настольных ламп, пылесосов и др.

Лит.: Виткин А. И. Производство электролитической луженой жести. М., 1959; Ильин В. А. Лужение и свинцевание. Л., 1971. В. В. Казарцев.

**ПОЛУМИКРОАНАЛИЗ** — химический анализ, в котором оперируют небольшим количеством исследуемого вещества (порядка 10—100 мг) и малыми объемами растворов (0,1—5 мл). П. по размеру проб анализируемого вещества занимает промежуточное положение между макро- и микрометодами анализа. Система проведения П. в основном та же, что и соответствующего макроанализа, но используются спец. методы и аппаратура. К тому же П. отличается от макроанализа большей экспрессностью, экономией реагентов в исследуемых образцов, меньшей степенью загрязнения воздуха лабораторного помещения. Проведение П. менее сложно по сравнению с проведением микроанализа. Качественный П. (см. Качественный анализ) часто сочетают с капельным анализом. Для количественного П. (см. Количественный анализ) используют уменьшенное обычное оборудование аналитических лабораторий. Искомое вещество осаждают в пробирках для центрифугирования (объемом 2—3 мл) или в стаканах (емкостью 5—10 мл). Для нагревания используют водяные микробани, для отбора проб и реагентов — капиллярные пипетки. Твердую и жидкую фазы разделяют преим. центрифугированием или микрофилтрованием. Качественный и количественный П. используют в анализе солей, минералов, газов, при бесструйковом анализе сплавов и благородных металлов и др.

Лит.: Назаренко В. А., Полукатов Н. С. Полумикрохимический анализ минералов и руд. М.—Л., 1950; Никитина Е. И. Ускоренные полумикрохимические методы анализа металлов и сплавов. М., 1956; Крешков А. И. Основы аналитической химии, кн. 1. М., 1970; Алексеев В. Н. Курс качественного химического полумикроанализа. М., 1973. М. М. Тананайко.

**ПОЛУПРОВОДНИКОВОЕ СТЕКЛО**, электропроводящее стекло — стекло, обладающее полупроводниковыми св-вами. В пром. масштабах производится с середины 60-х гг. 20 в. П. с., в отличие от кристаллических полупроводниковых материалов, обладает малой зависимостью электр. св-т от наличия примесей и чрезвычайно низкой подвижностью носителей тока (менее 0,1 см<sup>2</sup>/в.сек). Наибольшее значение имеет халькогенидное П. с., в кото-



те стекла образуются элементами являются халькогены — сера, селен и теллур. Создано также окисное П. с. на основе окислов фосфора, ванадия и др. Полупроводниковые св-ва присущи этим стеклам уже при комнатной т-ре. Халькогенидное П. с. содержит стеклообразные халькогениды элементов III—V групп периодической системы — в основном мышьяка, сурьмы, висмута, германия, олова, галлия и др., обладает чаще всего дырочной электропроводностью. Его удельная электропроводность в зависимости от хим. состава изменяется от  $10^{-3}$  до  $10^{-18}$   $\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ , экспоненциально увеличиваясь с повышением т-ры. У халькогенидного П. с. большие термоэдс и фотопроводимость, оно прозрачно в инфракрасной области, стойко к воде, кислотам и щелочам. В системе сера — селен изучены стекла составов  $\text{SSe}_{0,75}$ ,  $\text{SSe}_{1,5}$  и  $\text{SSe}_{2,5}$ . Сразу после сплавления эти стекла эластичны подобно пластичной сере. Затвердевание происходит на воздухе в течение суток. Электропроводность у них ниже, чем у стеклообразного селена, и составляет  $10^{-16}$  —  $10^{-14}$   $\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ . Стабильное стекло системы мышьяк — сера получают состава  $\text{AsS}_{1,17}$  —  $\text{AsS}_{5,54}$ . С повышением содержания мышьяка т-ра размягчения стекла ( $T_g$ ) увеличивается с 20 до  $160^\circ \text{C}$ . Электропроводность такого стекла от  $10^{-15}$  до  $10^{-18}$   $\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ . Область стеклообразования в системе мышьяк — селен ( $\text{AsSe}_x$ ) несколько шире:  $0,8 \leq x \leq 20$ . Стеклообразные селениды мышьяка обладают повышенной твердостью, воспроизводимым значением электропроводности и относительно легкоплавки ( $40 \leq T_g \leq 170^\circ \text{C}$ ). Так, у стекла состава  $\text{AsSe}_{1,5}$ , сплавленного при т-ре  $950^\circ \text{C}$  с последующей закалкой, плотность  $4,58 \text{ г/см}^3$ , микротвердость  $156 \text{ кгс/мм}^2$ , электропроводность  $10^{-12,4}$   $\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$  (т-ра  $20^\circ \text{C}$ ); энергия активации электропроводности  $1,86 \text{ эв}$ . П. с. на основе селенидов германия более тугоплавко. Максимальной т-рой размягчения ( $214^\circ \text{C}$ ) обладает стекло, содержащее 25 ат.% Ge. Удельная электропроводность стекол составов  $\text{GeSe}_4$ ,  $\text{GeSe}_5$  и  $\text{GeSe}_6$

мало зависят от режима синтеза и охлаждения. У них энергия активации электропроводности  $2,2 \pm 0,2 \text{ эв}$ . Электропроводность селенидов мышьяка повышают введением в состав стекла йода, галлия и бора. При закалке на воздухе можно ввести до 40 ат.% I, повысив электропроводность до  $10^{-13}$  —  $10^{-11}$   $\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ . На два-три порядка повышается электропроводность при введении галлия ( $\sim 1\%$ ) или бора. Резко (на четыре-пять порядков) повышается электропроводность при введении галлия. Увеличивается она и при замещении селена теллуром (до  $10^{-5}$   $\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ), при этом снижаются т-ра размягчения и энергия активации электропроводности (до  $1 \text{ эв}$ ). Некоторые халькогенидные П. с. получены в тройных системах Ge — (P, As, Sb, Bi) — (S, Se, Te). В них, как и в аналогичных бинарных стеклах, наиболее резкое повышение электропроводности наблюдается при переходе от фосфора к мышьяку и от селена к теллуру. Замена мышьяка сурьмой и висмутом, а германия — кремнием сопровождается заметным изменением электропроводности. Синтез халькогенидного П. с. осуществляют в вакуумированных кварцевых ампулах с последующей закалкой или медленным охлаждением. К окисным относятся стекла на основе пятиокиси фосфора и ванадия, включающие также окислы других переходных металлов. Электропроводность этих стекол (т-ра  $20^\circ \text{C}$ )  $10^{-12}$  —  $10^{-4}$   $\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ , энергия активации электропроводности от 0,65 до  $1,2 \text{ эв}$ . П. с. применяют в телевизионной технике и в инфракрасной оптике в качестве влагонепроницаемых покрытий полупроводниковых приборов, для изготовления пороговых переключателей, ячеек памяти и др.

Лит.: Мюллер Р. Л. Электропроводность стеклообразных веществ. Л., 1968; Юрлова Г. А. Стеклообразные полупроводники. М., 1971; Борисова З. У. Химия стеклообразных полупроводников. Л., 1972; Роусон Г. Неорганические стеклообразующие системы. Пер. с англ. М., 1970. О. Н. Попов.

**ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ**, полупроводники — материалы с электронной про-

водимостью, *электропроводность* которых меньше  $10^4 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ . Первые исследования физ. явлений в П. м. выполнены во второй половине 18 в. П. м. отличаются положительным температурным коэфф. электропроводности, высоким коэфф. термоэдс, сильной зависимостью электрических св-в от внешних воздействий (напр., облучения, нагрева) и от концентрации примесных и нестехиометрических дефектов. В зависимости от электрических св-в различают П. м. с широкой или узкой запрещенной зоной, с большой или низкой подвижностью носителей заряда, с электронной, дырочной или смешанной проводимостью. П. м. бывают в виде поли- или монокристаллов, в аморфном, стеклообразном и жидком состоянии, простые и сложные (хим. со-

единения и их *твердые растворы*). П. м. (табл.) в виде простых веществ — бора, углерода (алмаза), кремния, германия, серого олова, некоторых модификаций фосфора, мышьяка, сурьмы, серы, селена, теллура — относятся к третьей, четвертой, пятой и шестой группам *периодической системы элементов*.

Наибольшее применение нашли кремний, германий и алмаз — в виде *монокристаллов*, селен и твердые растворы кремния с германием — в виде *поликристаллов*. П. м. на основе элементов четвертой группы отличаются кубической кристаллической решеткой типа *алмаза*. Примесную проводимость электронного типа получают, легируя их мышьяком, сурьмой и фосфором, а дырочная проводимость связана с легированием бором, галлием и индием. Удельное электросопротивление П. м. зависит от ширины

**Свойства полупроводниковых материалов**

Материал	Температура плавления, °С	Ширина запрещенной зоны, эв	Подвижность, $\text{см}^2/\text{в} \cdot \text{сек}$	
			электронов	дырок
Кремний	1417	1,12	1500	600
Германий	937	0,69	3900	1900
Антимонид алюминия	1080	1,63	200	420
Фосфид галлия	1467	2,24	300	150
Арсенид галлия	1239	1,43	8000	400
Антимонид галлия	706	0,79	4000	1400
Фосфид индия	1055	1,29	4600	150
Арсенид индия	943	0,33	33 000	460
Антимонид индия	536	0,16	78 000	1000
Сульфид цинка	1830	3,6	140	5
Селенид цинка	1520	2,7	700	28
Теллурид цинка	1290	2,2	1450	300
Сульфид кадмия	1750	2,4	350	15
Селенид кадмия	1258	1,8	800	50
Теллурид кадмия	1098	1,5	1800	600
Теллурид ртути	670	—	25 000	100
Теллурид германия	724	0,1	—	130
Теллурид олова	800	0,18	—	3000
Сульфид свинца	1113	0,41	610	620
Селенид свинца	1081	0,29	1045	1000
Теллурид свинца	924	0,32	1730	840
Альфа-карбид кремния	—	3,1	360	—
Бета-карбид кремния	—	2,37	1000	—

Примечание: Ширина запрещенной зоны, подвижность электронов и дырок определены при  $T \approx 300 \text{ К}$ .

запрещенной зоны, подвижности носителей и составляет (при  $t = 20^\circ \text{C}$ )  $60$  (для германия),  $2,4 \cdot 10^5$  (для кремния) и  $10^{10}$  *ом·см* (для алмаза). С повышением  $t$ -ры ширина запрещенной зоны и подвижность носителей заряда уменьшаются. К сложным П. м. относятся соединения, образованные элементами третьей и пятой групп ( $A^{III}B^V$ ), — фосфид и арсенид галлия и индия, антимонид индия и др., а также их твердые растворы. Кристаллическая решетка таких П. м. — типа *сфалерита*. Тип проводимости зависит от вида примесей. Ширина запрещенной зоны увеличивается с уменьшением номера элементов групп  $A^{III}$  и  $B^V$ . Такие материалы отличаются высокой подвижностью носителей заряда  $n$ -типа и незначительной эффективной их массой. Необходимые физические св-ва сложных П. м. получают, создавая твердые растворы между двумя соединениями типа  $A^{III}B^V$ :  $\text{InAs—GaAs}$ ,  $\text{InP—InAs}$ ,  $\text{GaP—GaAs}$ ,  $\text{GaSb—InSb}$  и др. Перспективны широкозонные полупроводниковые соединения  $\text{AlN}$  и  $\text{GaN}$ . Широко распространены П. м., к-рые образуются при взаимодействии элементов второй группы — цинка, кадмия и ртути — с халькогенами — серой, селеном и теллуром (т. н. соединения  $A^{II}B^{VI}$ ). Область гомогенности вблизи составов, соответствующих соединениям  $\text{ZnTe}$ ,  $\text{CdSe}$ ,  $\text{CdTe}$  и  $\text{HgTe}$ , довольно узка и составляет  $0,002\text{—}0,01\%$ . Отклонение от стехиометрического состава определяет тип проводимости. При избытке металла проводимость электронная, точечными дефектами являющиеся атомы металла в междоузлиях и вакансии халькогена. Соединения с избытком халькогена имеют проводимость  $p$ -типа, точечными дефектами являются вакансии в узлах решетки, занимаемых металлами. Соединения  $A^{II}B^{VI}$  кристаллизуются в двух модификациях: при низкой  $t$ -ре — в структуре *сфалерита*; при высокой  $t$ -ре — в структуре *вюрцита*, характерной для сульфидов и селенидов цинка и кадмия с большей долей ионной связи. В процессе кристаллизации из газовой фазы образуются кристаллы не только кубической модификации с двухслойной упаковкой типа *вюрцита*, но и

кристаллы с нарушением порядка чередования слоев, что приводит к многослойным политипным формам (см. *Полиптизм*). Ширина запрещенной зоны соединений  $A^{II}B^{VI}$  от  $3,6$  эв для  $\text{ZnS}$  и до  $0$  для  $\text{HgTe}$ , обладающего полуметаллическими св-вами. Соединения  $A^{IV}B^{VI}$  при взаимодействии образуют широкие области твердых растворов, а в некоторых системах — непрерывные твердые растворы (напр.,  $\text{ZnS—CdS}$ ,  $\text{CdS—CdSe}$ ,  $\text{HgTe—CdTe}$ ), что дает возможность получать материалы с заданными физ. характеристиками. Хорошими термо- и фотоэлектрическими св-вами обладают соединения  $A^{IV}B^{VI}$ , халькогениды свинца, теллуриды германия и олова, являющиеся *сверхпроводящими материалами* при низкой  $t$ -ре. Такие соединения кристаллизуются в кубической решетке типа  $\text{NaCl}$ . В теллуридах германия и олова наблюдается *полиморфизм* с переходом в ромбоэдрическую решетку. Для них характерны узкие области гомогенности. Тип проводимости определяется отклонениями от стехиометрического состава (при избытке металла — электронная проводимость, при избытке металлоида — дырочная). В отличие от большинства П. м., ширина запрещенной зоны в халькогенидах свинца линейно увеличивается с повышением  $t$ -ры от  $80$  до  $400 \text{ K}$  с температурным коэфф.  $4 \cdot 10^{-4}$  эв/град. При более высокой  $t$ -ре она стремится к постоянной величине. Высокими термоэлектрическими свойствами отличаются также соединения  $A_2^VB_3^{VI}$  со структурой тетрадимита ( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ ) и их твердые растворы. Находит применение карбид кремния с широкой запрещенной зоной и связанным с этим высоким пределом рабочей  $t$ -ры. Карбид кремния кристаллизуется в неск. модификациях: в кубической типа *сфалерита* ( $\beta\text{SiC}$ ) и гексагональных типа *вюрцита* ( $\alpha\text{SiC}$ ), отличающихся количеством слоев и упаковкой. Большой класс П. м. составляют тройные и более сложные соединения. Из тройных наиболее распространены

полновалентные соединения со структурой сфалерита и халькопирита, у которых среднее число электронов на один атом равно четырем ( $\text{ZnSiP}_2$ ,  $\text{CdGeAs}_2$ ,  $\text{CuAlS}_2$ ,  $\text{AgGaSe}_2$  и др.). Такие соединения по типу хим. связи близки к соединениям  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$  и  $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$ . Электроотрицательный компонент в них — элементы пятой (фосфор, мышьяк, сурьма) и шестой (сера, селен, теллур) групп. Отличительная особенность тройных соединений — возможность упорядочения двух сортов катионов относительно друг друга, что позволяет изменять св-ва соединений в процессе их *термической обработки*. Мн. тройные соединения при быстром охлаждении склонны к стеклообразованию. Особенно отличаются такой склонностью сульфиды и селениды элементов пятой группы (фосфора, мышьяка, сурьмы). Наблюдается также стеклообразование халькогенидов — элементов первой — четвертой групп. Для образования *полупроводниковых стекол* необходим частично гомеополарный характер хим. связей в твердом и жидком состоянии. Образование металлического типа хим. связей препятствует стеклообразованию. Электропроводность стеклообразных П. м. невысока из-за малой подвижности носителей заряда. Перспективными узкозонными П. м. являются фосфиды и арсениды цинка и кадмия (соединения  $\text{A}_3^{\text{II}}\text{B}_2^{\text{V}}$ ) и их антимониды ( $\text{ZnSb}$ ,  $\text{CdSb}$ ). Полупроводниковыми св-вами обладают окислы и нек-рые халькогениды переходных металлов, а также нек-рые *силициды* ( $\text{CrSi}_2$ ,  $\text{FeSi}_2$  — низкотемпературная модификация,  $\text{Mn}_4\text{Si}_7$ ,  $\text{ReSi}_2$ ). П. м. получают сплавлением исходных компонентов высокой чистоты. Синтез их соединений, дополнительная глубокая очистка от вредных примесей, выращивание монокристаллов из расплава происходят в контейнерах, минимально загрязняющих расплав примесями. Так, для получения монокристаллов германия, кремния, арсенидов галлия, индия, соединений  $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$  и др. применяют кварцевые тигли, часто графитизированные или покрытые пироуглеродом. Моно-

кристаллы фосфида галлия выращивают в тиглях из графита, нитридов бора или алюминия. Монокристаллы легко диссоциирующих и легко испаряющихся соединений получают при повышенном давлении инертных газов. Используют также сплавление соединений под флюсом борного гидрида. Монокристаллы П. м. выращивают из расплава по методу Чохральского, методом направленной кристаллизации Бриджмена — Стокбаргера. Вертикальной зонной плавкой выращивают монокристаллы высококачественного кремния, не содержащего кислорода. Мн. летучие соединения (напр., тугоплавкие халькогениды металлов, альфа-карбид кремния) получают кристаллизацией из газовой фазы или с применением хим. транспортных реакций. Используют также кристаллизацию из раствора в расплаве. Легированные П. м. получают ионной бомбардировкой. Из монокристаллических П. м. (германия, кремния, арсенида галлия, фосфидов индия и галлия) изготовляют диоды, транзисторы, тиристоры, тензодатчики, интегральные схемы и др. На основе карбида кремния, арсенида галлия и др. созданы светодиоды для оптоэлектроники. Фотоэкс. появляющуюся в  $n-p$ -переходах при освещении, используют в солнечных батареях, где применяют в основном кремний, арсенид галлия, антимонид алюминия и др. Изменение проводимости П. м. при освещении используют в фоторезисторах, фотоприемниках для различных областей спектра, в детекторах ионизирующего излучения. Стимулированная токком генерация света на  $n-p$ -переходах в П. м. используется в оптических квантовых генераторах на арсенидах галлия и индия, на фосфиде галлия. Значительный гальваномагнитный эффект в  $\text{InSb}$ ,  $\text{InAs}$  и  $\text{HgTe}$  позволяет употреблять их в датчиках Холла. На основе эффекта переключения в халькогенидных и окисных полупроводниковых стеклах созданы переключающие элементы для электроники, используют их также в телевидении, голографии, электрофотографии. П. м. получили распространение в технике прямого преобразования тепловой энергии в электрическую. К таким П. м. относятся теллуриды и селениды висмута и сурьмы

(для низкотемпературных термоэлементов), теллурид и селенид свинца (для средних т-р), твердые растворы кремния с германием и халькогениды редкоземельных элементов (для более высоких т-р). Тугоплавкие П. м. на основе окислов переходных элементов (хромиты редкоземельных металлов, закись никеля и материалы на ее основе) используют в энергетике.

Лит.: Иоффе А. Ф. Физика полупроводников. М.—Л., 1957; Горюнов А. А. Сложные алмазоподобные полупроводники. М., 1968; Металлургия и технология полупроводниковых материалов. М., 1972; Абрикосов Н. Х. [и др.]. Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе. М., 1975; Угай Я. А. Введение в химию полупроводников. М., 1975; Хилсум К., Роуз-Инс А. Полупроводники типа  $A^{III}B^{V}$ . Пер. с англ. М., 1963.

**ПОЛУСПОКОЙНАЯ СТАЛЬ** — сталь, неполностью раскисленная после выплавки марганцем, кремнием, алюминием и др. *раскислителями*. Используется с 70-х гг. 19 в. Сталь затвердевает с выделением газов в количестве, меньшем, чем при «кипении» металла в изложнице (см. *Кипящая сталь*), но достаточном для образования газовых пузырей, предотвращающих образование концентрированной усадочной раковины в головной части слитка. Кристаллическая структура П. с.— промежуточная между структурами кипящей и спокойной стали. Ликвация П. с. несколько больше, чем спокойной стали, и гораздо меньше, чем кипящей. Различают П. с. углеродистую (0,05—0,9% С), низколегированную (до 1,5% Мп) и микролегированную ванадием и ниобием (до 0,1%). По способу выплавки П. с. подразделяют на *мартеновскую сталь* и *конверторную сталь*. Выплавка П. с. вместо спокойной стали увеличивает выход годного металла при прокатке (на 8—10%), уменьшает его себестоимость (на 2—9 руб/т) и снижает расход раскислителей (в три — пять раз). П. с. используют для изготовления металлических конструкций обычного назначения (листовой и фасонный прокат толщиной до 10, сортовой прокат — до 16 мм) без каких-либо ограничений по температурным условиям эксплуатации и виду испытываемых нагрузок.

Лит.: Трубин К. Г., Ойкс Г. Н. Металлургия стали. М., 1970; Тер-

щенко М. О., Шувчинский Б. М. Підвищення якості та розширення асортименту металопродукції. К., 1971; Шнейров Я. А., Вихлевчук В. А. Полуспокойная сталь. М., 1973.

В. Н. Сапко.

**ПОЛУТОМПАК** — медноцинковый сплав, разновидность латуни. Применяется со второй половины 19 в. В СССР выпускают П. марок Л85 (14—16% Zn; 0,3% примесей; остальное — медь) и Л80 (19—21% Zn; 0,47% примесей; остальное — медь). Плотность сплава марки Л85 — 8,75 г/см<sup>3</sup>, сплава марки Л80 — 8,66 г/см<sup>3</sup>, их предел прочности на растяжение 23—56 кгс/мм<sup>2</sup>, относительное удлинение 4—52%,  $HB = 50 \div 145$ . П. относится к однофазным альфа-сплавам; отличается значительной *жидкотекучестью*, хорошими *коррозионной стойкостью* и мех. св-вами, легко поддается обработке давлением в горячем и холодном состоянии. Используют П. и в качестве *литейной латуни*. Как и у всех латуней, в интервале т-р 200—700° С у П. резко снижается *пластичность*. Чаще всего в П. содержится примесь железа, висмута, свинца, сурьмы, мышьяка и фосфора. Железо в небольших количествах (до 0,1%) не оказывает заметного влияния на мех. св-ва сплава. Висмут, свинец, сурьма, мышьяк и фосфор вредно влияют на мех. и технологические св-ва П., снижают его пластичность. П. выплавляют в индукционных печах, в печах типа АЯКС и ДМК под слоем древесного угля. Т-ра разлива 1160—1180° С, сплавляют в кокили или песчаноглинистые формы. Из П. изготовляют полуфабрикаты в виде проволоки, тонкостенных труб, листов, лент, фасонных отливок, а также проволочные сетки для целлюлозно-бумажного произ-ва и произ-ва строительных материалов, сифоны и др. изделия. Хим. состав П. регламентирует ГОСТ 15527—70. См. также *Томпак*.

Лит.: Сучков Д. Н. Медь и ее сплавы. М., 1967; Мальцев М. В. Металлография промышленных цветных металлов и сплавов. М., 1970; Смирягин А. П., Смирягина Н. А., Белова А. В. Промышленные цветные металлы и сплавы. М., 1974.

В. В. Казарцев.

**ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ** (от лат. polaris — полярный и греч.

у́рэфф — пишу) — количественный и качественный анализ веществ, связанный с процессами поляризации, возникающими при пропускании электр. тока через электролит; один из *электрохимических методов анализа*. Предложен в 1922 чешским химиком Я. Гейровским. При П. а. в исследуемый раствор, содержащий избыток какого-либо электролита (фон) с высоким потенциалом восстановления, опускают два электрода: катод в виде ртuti, вытекающей по каплям из капилляра (микроэлектрод), и анод — слой ртuti с большой поверхностью на дне электролитического сосуда. Электроды соединяют с источником пост. тока и, постепенно увеличивая напряжение, наблюдают за изменением величины тока. Зависимость тока от напряжения на катоде выражается кривой с перегибами-волнами — *полярограммой*. Если в растворе содержится несколько электроактивных веществ, можно получить последовательно несколько *полярограмм* различной высоты. По расположению и высоте перегибов-волн судят о количественном и качественном составе раствора. При достижении потенциала восстановления или окисления ионы восстанавливаются (окисляются) и ток вначале растет, а затем достигает предельной величины (предельный, или диффузионный ток). Разряд ионов на катоде приводит к уменьшению их концентрации в приэлектродном слое, к-рая выравнивается *диффузией*. По достижении некоторой величины тока восстановление идет настолько быстро, что к электроду уже не успевает подходить достаточное количество восстанавливающихся ионов, и их концентрация у поверхности приближается к нулю. Количество ионов, разряжающихся в единицу времени на катоде, становится равным количеству ионов, подходящих к нему в результате диффузии из более отдаленной части раствора. Поэтому, несмотря на дальнейшее повышение напряжения, величина тока больше не возрастает, и на *полярограмме* образуется горизонтальная прямая, или прямая предельного тока. Величина предельного тока пропорцио-

нальна концентрации восстанавливающегося искомого вещества. Связь между высотой перегиба-волны и концентрацией восстанавливающегося вещества при использовании ртутного катода выражается уравнением  $I_{пр} = kC$ , где  $I_{пр}$  — величина предельного тока, *мкА*;  $k$  — постоянная;  $C$  — концентрация определяемого вещества, *моль/л*. Потенциал, соответствующий середине перегиба-волны, наз. потенциалом полу волны (его величина не зависит от концентрации). Потенциал полу волны — качественная характеристика восстанавливающегося вещества. П. а. несложен, точен, отличается быстротой определения и высокой чувствительностью. Нижний предел концентрации, устанавливаемой в процессе такого (прямого) анализа,  $10^{-5}$  *моль/л*, точность 5 — 10%. Разновидностями П. а. являются дифференциальный (или производный), разностный, инверсионный, осциллографический и переменноточковый анализы. В основе дифференциального анализа лежит получение дифференциальных кривых  $\frac{di}{d\varphi}$  —  $\varphi$ . Кривые имеют максимум, положение к-рого на оси абсцисс определяется потенциалом полу волны, а высота — концентрацией анализируемого вещества. По чувствительности этот анализ не отличается от прямого, однако его разрешающая способность на порядок выше. Разностный анализ основывается на применении двух *полярографических* ячеек с капельными электродами, в к-рых частота падения капель ртuti синхронизирована. Одна ячейка содержит чистый фон, другая — фон с анализируемым веществом. В процессе анализа регистрируются только волны, обусловленные анализируемым веществом, а все токи помех (от кислорода, более положительных ионов и др.) компенсируются. Чувствительность разностного анализа порядка  $10^{-7}$  *моль/л*. Инверсионный анализ заключается в предварительном накоплении (в процессе электролиза) анализируемого вещества на ртутном или др. электродах с последующим их анодным растворением при потенциале, непрерывно изменяющемся от значения, при к-ром проводилось катодное выделение эле-

мента, до более положительных потенциалов. Чувствительность анализа  $10^{-7}$ — $10^{-9}$  моль/л. При осциллографическом анализе на полярографическую ячейку подают импульсы напряжения, изменяющиеся во времени по заданному закону со скоростью, большей 1 в/сек, а затем измеряют изменение величины тока во времени. Кривая зависимости величины тока от потенциала (или напряжения) на ячейке регистрируется на экране осциллографа. Метод осциллографического анализа с использованием квадратных, экспоненциальных или трапециoidalных импульсов наз. импульсным анализом. Известен метод дифференциального импульсного анализа, заключающийся в наложении на медленно изменяющееся пост. напряжение квадратных импульсов в определенный момент жизни капли. Чувствительность метода  $10^{-8}$ — $10^{-9}$  моль/л. Методы переменноточкового анализа: квадратно-волновой, векторный, с применением амплитудномодулированного перем. тока и метод на второй гармонике. В квадратно-волновом методе на ячейку одновременно накладывают поляризующее напряжение постоян. тока и перем. напряжение квадратной формы. Чувствительность метода  $10^{-6}$ — $10^{-7}$  моль/л. Для векторного метода характерно наложение на ячейку одновременно пост. и перем. напряжения синусоидальной формы. Чувствительность метода  $10^{-6}$ — $10^{-7}$  моль/л. Метод с применением амплитудномодулированного перем. тока характеризуется наложением на ячейку двух перем. напряжений — синусоидального и квадратной формы. Чувствительность метода  $10^{-8}$  моль/л. В анализе на второй гармонике используют метод фарадеевского искажения, отличающийся тем, что при наложении на ячейку небольшого перем. напряжения в ее токе появляется спектр частот гармонических составляющих. Если в качестве сигнала используется вторая гармоника, полярограмма имеет вид второй производной, изменяющейся в зависимости от потенциала электрода. Преимущество метода — более высокая разрешающая способность, поскольку полярограмма имеет вид узких пиков. В переменноточковом анализе

может быть использован инверсионный метод, увеличивающий чувствительность определения на два-три порядка. Методы полярографии применяют для анализа веществ в водных и неводных растворах, в расплавах, при анализе минер. сырья и др. Лит.: Крюкова Т. А., Синякова С. И., Арефьева Т. В. Полярографический анализ. М., 1959; Скобеев Е. М., Скобеев В. Д. Производная полярография. К., 1963; Делимарский Ю. К., Скобеев Е. М. Полярография на твердых электродах. К., 1970; Брайнина Х. З. Инверсионная вольтамперометрия твердых фаз. М., 1972; Брук Б. С. Полярографические методы. М., 1972; Лопатин Б. А. Теоретические основы электрохимических методов анализа. М., 1975; Гейровский Я., Кута Я. Основы полярографии. Пер. с чеш. М., 1965. В. В. Сухан.

**ПОРИСТОСТЬ** — 1) Пористость материалов — наличие пор в твердых материалах. Служит качественной и количественной интегральной характеристикой пористых материалов. С качественной точки зрения П. м. обусловливает как изменение нек-рых физико-механических св-в (напр., уменьшение кажущейся плотности, теплопроводности и электропроводности, модулей упругости), так и появление принципиально новых (способности впитывать жидкость, пропускать газы и жидкости и др.). В зависимости от формы и степени связности поровых каналов различают П. м. открытую, обуславливающую проницаемость материалов, и закрытую (замкнутую). С количественной точки зрения П. м. характеризуется относительной частью объема материала, занятого порами (или объемом пор в единице объема материала). П. м. вычисляют по ф-ле  $\theta = 1 - \gamma/\gamma_0$ , где  $\theta$  — пористость;  $\gamma$  — кажущаяся плотность материала;  $\gamma_0$  — истинная плотность вещества, образующего материал. Если П. м. невелика, значения большинства физико-механических св-в линейно убывают с ее увеличением:

$$\kappa = \kappa_0 (1 - k\theta), \quad (1)$$

где  $\kappa$  — величина, характеризующая какое-либо св-во пористого материала;  $\kappa_0$  — величина, характеризующая то же св-во беспористого материала такого же состава и структуры;  $k$  — коэфф., принимающий различные

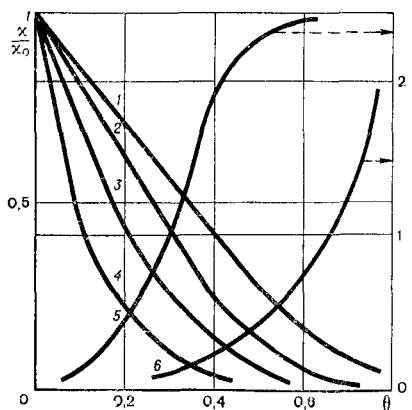
значения для различных св-в. Для электро- и теплопроводности  $k = 3/2$ , для сдвиговой вязкости  $k = 5/3$ . Для модуля нормальной упругости (модуля Юнга)  $k$  зависит от коэфф. Пуассона беспористого материала (если  $\nu_0 = 0,3$ , то  $k = 1,9$ ). Ф-ла (1) справедлива, если  $\theta \leq 0,1$ . Для более широкого диапазона значений П. м. ф-лу (1) можно обобщить степенной биномиальной функцией вида

$$\kappa = \kappa_0 (1 - \theta)^k, \quad (2)$$

причем  $k$  принимает такие же значения, как в ф-ле (1). Ф-ла (2) приближенно описывает также зависимость от П. м. прочностных характеристик материалов — предела прочности и ударной вязкости (рис.). Для этих св-в  $k = 3 \div 6$  в зависимости от чувствительности материала к концентрации напряжений. П. м., в особенности открытая, резко повышает хим. активность металлических материалов, понижает их коррозионную стойкость и жаропрочность, поскольку в хим. реакциях участвует вся поверхность открытых пор внутри материала. Поэтому при всех видах термической обработки таких материалов применяют безокислительный нагрев, а также спец. технологию нанесения на них защитных покрытий. В то же время большая внутренняя поверхность нек-рых окисных материалов, связанная с наличием большой открытой П. м., дает возможность применять их в качестве сорбентов и катализаторов носителей. Возникновение П. м. обусловливается различными причинами. Так, П. м. всегда характерна для материалов, получаемых методами порошковой металлургии, и для керамических материалов. Их П. м. составляет от долей процента (при спекании под давлением или при наличии жидкой фазы) до 80% и более, если используются улетучивающиеся порообразователи. Вследствие П. м. возможна усадка порошковых тел при спекании. Большой П. м. отличаются пенные материалы. П. м. может возникать на различных стадиях — при кристаллизации из расплава (усадочная П. м.), при

нек-рых видах термомеханической обработки (напр., термоциклировании), при диффузионной сварке разнородных материалов или гомогенизирующем отжиге (спекании) гетерогенных материалов (диффузионная П. м.). Причиной образования П. м. в процессе диффузионной сварки и гомогенизирующего отжига является пересыщение металла вакансиями (вследствие температурных напряжений и неравенства встречных диффузионных потоков), их последующая коагуляция и коалесценция. Этим же объясняется пористость нек-рых металлов, образующаяся в процессе высокотемпературного пластического деформирования. Кроме того, П. м. может возникнуть в результате воздействия проникающей радиации, особенно если образуются газообразные продукты ядерного распада. Величину П. м. можно определить гидростатическим взвешиванием материала (после спец. обработки, препятствующей проникновению в поры жидкости), а также его пропитыванием (при открытой П. м.) смачивающей (в вакууме) или несмачивающей (под давлением) жидкостью. На пропитывании несмачивающей жидкостью основана количественная порометрия материалов (напр., ртутная

Зависимость физических и прочностных характеристик пористых материалов от пористости: 1 — электро- и теплопроводность; 2 — модуль упругости при растяжении; 3 — предел прочности при растяжении; 4 — ударная вязкость; 5 — внутренняя поверхность; 6 — проницаемость (внутренняя поверхность и проницаемость — в условных единицах).





порометрия). Закрытую П. м. особенно небольшую (менее 10%), чаще всего определяют методом количественной металлографии, используя микроскоп (напр., П. м. *твердых сплавов*). П. м. катализаторов и сорбентов (при поперечнике поровых каналов 500—100 Å и менее) устанавливают с помощью малоуглового рассеяния рентгеновских лучей, особенно тонкую П. м. — методами капиллярной конденсации.

*Лит.:* Методы исследования структуры высокодисперсных и пористых тел. М., 1958; Гегузин Я. Е. Макроскопические дефекты в металлах. М., 1962; Федорченко И. М., Андриевский Р. А. Основы порошковой металлургии. К., 1963; Скороход В. В. Реологические основы теории спекания. К., 1972. В. В. Скороход.

2) **Пористость горных пород** — наличие *пор* в горных породах. Количественно характеризуется отношением объема всех пор к объему породы. Коэфф. П. г. п. представляет собой отношение объема пор к объему минер. скелета. По происхождению П. г. п. подразделяют на первичную и вторичную. **Первичная** (сингенетическая) П. г. п. (структурные поры кластогенов, межкристалличе-

**Таблица 1. Пористость магматических и метаморфических пород**

Порода	Пористость, %
Гранит	0,1—6,9
Диорит	0,2—5
Габбро	0,3—4
Мрамор	0,4—3
Сленит	0,5—6
Базальт	0,6—19
Диабаз	0,24—10,60

**Таблица 2. Пористость осадочных пород**

Порода	Пористость, %
Известняк	~2—35
Песчаник	~2—40
Аргиллит	5—20
Доломит	2—35
Песок	4—55
Лесс	40—55

**ПОРИСТОСТЬ**  
ские и межгранулярные поры, поры с пузырьками газов внутри кристаллов и др.) возникает в процессе образования пород. **Вторичная** (эпигенетическая) П. г. п. — результат выщелачивания, деформирования, кристаллизации, перекристаллизации, дегидратации (см. *Гидратация*), доломитизации, выветривания и др. геологических преобразований пород. Структура порового пространства определяется формой и размерами отдельных пор, их соотношением и сообщаемостью. Поры бывают почти ромбоидальные, близкие к тетраэдрическому, щелевидные, каверновидные, ячеистые, трещиновидные, пузырьчатые, каналовидные и более сложных форм. В зависимости от размера пор различают П. г. п. с **верхкапиллярную** (размер более 0,1 мм), **капиллярную** (размер от 0,0002 до 0,1 мм) и **субкапиллярную** (размер менее 0,0002 мм). Выделяют иногда макро- (размером более 1 мм) и микропоры (размером менее 1 мм). Микропоры размером менее 0,1 мкм наз. иногда ультракапиллярными. П. г. п. наз. **открытой** (эффективной, динамической), если поры сообщаются между собой и поверхностью (они могут двигаться жидкости или газы), и **закрытой**, если поры изолированы друг от друга. Общая П. г. п. определяется суммой объемов открытых и закрытых пор. У кислых разновидностей интрузивных образований она составляет 0,1—3, реже — 5%, а у основных и ультраосновных не превышает 0,1—1%. В зависимости от степени диагенеза палеотипные эффузивные породы характеризуются изменением П. г. п. от 10 до 1%, а кайнотипные — от 40 до 10% (для образований различной текстуры, структуры и степени диагенеза). П. г. п. метаморфических пород изменяется от 5 до 0,1% по мере приближения к более высоким фациям метаморфизма (табл. 1). П. г. п. осадочных образований достигает 50—10%, а собственно осадков (напр., *плов*) — 80—90% (табл. 2). Под воздействием давления (особенно в диапазоне от 0,001 до 1,5—2 кбар) и т-ры П. г. п. резко умень-

пается. Общую П. г. п. рассчитывают по ф-ле  $\theta_{\text{общ}} = (1 - V_{\text{ск}}/V_{\text{общ}}) 100\%$ , где  $\theta_{\text{общ}}$  — общая пористость;  $V_{\text{ск}}$  — объем минер. скелета;  $V_{\text{общ}}$  — общий объем породы. Практически этот расчет осуществляют на основании данных об объемной массе (*плотности*) и минер. плотности (удельной массе) породы. Тогда  $\theta_{\text{общ}} = (1 - \sigma/\delta) 100\%$ , где  $\sigma$  — минер. плотность;  $\delta$  — объемная масса породы. Удельную массу определяют пикнометрическим способом, а плотность — гидростатическим взвешиванием. Методы изучения открытой П. г. п. довольно сложны и не всегда обеспечивают необходимую точность.

Лит.: Кобранова В. Н. Физические свойства горных пород. М., 1962; Физические свойства осадочного покрова территории СССР. М., 1967; Справочник физических констант горных пород. Пер. с англ. М., 1969. Т. С. Лебедев.

**ПОРИСТЫЕ МАТЕРИАЛЫ** — материалы, общей характерной чертой к-рых является *пористость*. В зависимости от назначения материала пористость изменяется в широких пределах. Различают П. м. низко-, средне- и высокопористые. К низкопористым относятся материалы, пористость которых не превышает 30%. Из них изготавливают пористые подшипники, в частности подшипники скольжения, преим. в виде различных втулок из материалов на основе железа, меди, алюминия и некоторых *тугоплавких соединений*. В качестве твердых смазок в них используют *графит*, *сульфиды* и др. компоненты; поры заполняют маслом. Пористость таких подшипников 10—30%. Их применяют в узлах трения машин и приборов. Подшипники отличаются высокой *износостойкостью* и низким коэф. трения, иногда их используют без дополнительной смазки. Низкопористые материалы служат также для создания пористых эмиттеров различных изделий, изготавливаемых в основном из *вольфрамового порошка* со сферической формой частиц либо из сплава вольфрама с реннем. Пористость эмиттеров 8—15%. Их применяют в качестве электродов полных двигателей. К среднепористым относятся

материалы, пористость которых составляет 30—50%. Из них (*титановых порошков*, *никелевых порошков*, *медных порошков*, *бронзовых порошков*, порошков из нержавеющей стали и др.) изготавливают пористые фильтры в виде пластин, втулок, труб, полос и т. п. Фильтры могут отделять частицы размером 3—4 *мкм* и меньше в зависимости от размера пор. Металлические фильтры позволяют очищать их продувкой газом в направлении, обратном фильтрованию. К среднепористым относятся также *потеплительные материалы*, служащие для изготовления полос, колец, пластин и др. изделий из материалов на основе никеля, никрома, титана, нержавеющей стали и др. К высокопористым относятся материалы, пористость к-рых более 50%. Такие материалы изготавливают преим. из металлических *волокон* в виде полос, листов, лент и т. п., из тонких волокон меди, титана, нержавеющей стали, никеля и др. металлов. Эти материалы служат для изготовления прокладок, уплотнений, демпферов мех. и звуковых колебаний в различных конструкциях, аппаратах и системах. Лит.: Андриевский Р. А. Пористые металлогерметические материалы. М., 1964; Шибряев Б. Ф., Павловская Е. И. Металлогерметические фильтрующие элементы. Справочник. М., 1972; Раковский В. С., Саблинский В. В. Порошковая металлургия в машиностроении. Справочное пособие. М., 1973. В. С. Раковский..

**ПОРТЛАНДЦЕМЕНТ** [от назв. полуострова Портленд (Portland) в Великобритании] — гидравлический *вяжущий материал*, твердеющий в воде и на воздухе и состоящий гл. обр. из силикатов кальция. Наиболее распространённый вид цемента. Получают П. тонким измельчением клинкера с *гипсом* (3—7%); допускается введение в смесь активных минер. *добавок* (10—20%). Клинкер — продукт *обжига* до спекания сырьевой смеси, обеспечивающей преобладание в нем силикатов кальция. Состав клинкера:  $\text{CaO} - 64 \div 67\%$ ,  $\text{SiO}_2 - 21 \div 25\%$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3 - 4 \div 8\%$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3 - 2 \div 4\%$ , небольшое количество окисей магния, титана, фосфора, щелочи и др. В нем содержатся силикаты — трех- и двухкальцевый, минералы-плавни — трехкальцевый амонинат и четырехкальцевый алломоферрит, а также небольшое

Портландцемент. Показатели клинкера: коэфф. насыщения кремнезема известно 0,85—0,95; силикатный (кремнеземистый) модуль 1,7—3,5; глинеземный модуль 1,0—2,5. П. — тонкий порошок серо-зеленого цвета, его удельная масса 3,05—3,2 г/см<sup>3</sup>, насыпная масса в рыхлом состоянии 900—1700 г/л, в уплотненном — 1400—1700 г/л, угол естественного откоса 41—42°. Марки П. — 400, 500 и 600. Количество ангидрида серной к-ты — не менее 1,5 и не более 3,5%. Начало схватывания не ранее 45 мин, конец — не позднее 6 ч от начала затворения. Тонкость помола должна быть такой, чтобы через сито 008 проходило не менее 85% от массы пробы. Клинкер изготавливают обжигом сырьевой смеси во вращающейся печи. Помол его ведут в трубных мельницах. Сырьевую смесь готовят мокрым или сухим способом. По мокрому способу сырьевые материалы смешивают и измельчают, добавляя воду. Влажность смеси 30—45%. По сухому способу сырьевые компоненты в процессе измельчения и смешивания высушивают. Влажность сырьевой смеси 1—1,5%. Различают П. пластифицированный, гидрофобный, быстротвердеющий и сульфатостойкий. Пластифицированный и гидрофобный П. придают растворным и бетонным смесям повышенную подвижность и обеспечивают удобоукладываемость, а затвердевшим растворам и бетонам — повышенную морозостойкость. Кроме того, гидрофобный П. отличается пониженной гигроскопичностью при хранении и перевозках в неблагоприятных условиях (см. также *Пластифицированный портландцемент*, *Гидрофобный портландцемент*). Быстротвердеющий П. отличается более интенсивным нарастанием прочности в начальный период твердения, что достигается более тонким помолом цемента и регулированием его хим. и минералогического состава (см. также *Быстротвердеющий портландцемент*). Сульфатостойкий П. обладает повышенной сульфатостойкостью и пониженной экзотермией при замедленной интенсивности твердения в начальные сроки (см. также *Сульфатостойкий портландцемент*). При затворении П. водой образуется пластичное тесто, к-рое постепенно

уплотняется, теряет пластичность и твердеет, образуя камневидное тело. П. в процессе твердения выделяет тепло — 20—40 кал/г в сутки, за трое суток — 45—70 кал/г. Вода, добавляемая при затворении, способствует *гидратации* цементных минералов, придает бетонной смеси подвижность, а также обеспечивает возможность плотной укладки в форму или опалубку. Водопотребность П. (24—28%) зависит от тонкости помола, минералогического состава цемента, количества и вида активных минер. добавок. Гидросиликаты и гидроалюминаты, получаемые в результате гидратации цементных минералов, образуют рыхлую коагуляционную структуру, представляющую собой сетку гидратирующихся частиц. В этой структуре протекают процессы кристаллизации гидроалюминатов кальция, к-рые образуют кристаллические сростки и вызывают схватывание цемента. Нарастание прочности при твердении П. происходит вследствие кристаллизации гидросиликатных составляющих цементного камня. Наличие в составе затвердевшего цементного камня гидросиликатных гелей обуславливает возникновение деформаций усадки или набухания. П. применяют для изготовления монолитного и сборного бетона и железобетона, применяемого в надземных, подземных и подводных частях сооружений, в сооружениях, подверженных многократному попеременному воздействию воды и мороза. Портландцементный бетон обладает высокой морозостойкостью. Не допускается применение П. в агрессивных средах и в чистом виде для кладочных и штукатурных работ. Лит.: Лурье Ю. С. Портландцемент. М., 1963; Справочник по производству цемента. М., 1963; Бутт Ю. М. [и др.]. Технология вяжущих веществ. К., 1965; Сычев М. М., Корнеев В. И., Федоров Н. Ф. Алит и белит в портландцементном клинкере и процессы легирования. Л.—М., 1965; Бутт Ю. М., Тимашев В. В. Портландцементный клинкер. М., 1967; Рояк С. М., Рояк Г. С. Специальные цементы. М., 1969.

Я. М. Сыркин.

**ПОРФИР** (от греч. πορφύρεος — багряный, пурпурный) — палеотипная эффузивная или гипабиссальная горная порода кислого состава.

Состоит из тонкозернистой осн. массы с погруженными в нее порфировыми вкраплениями. Наиболее распространены кварцевый П. и альбитофир, различающиеся по составу вкраплений: в кварцевом П. они представлены кварцем, в альбитофире — гл. обр. альбитом. Состав кварцевого П. (%):  $\text{SiO}_2$  — 72,36;  $\text{TiO}_2$  — 0,33;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  — 14,17;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  — 1,55;  $\text{FeO}$  — 1,01;  $\text{MnO}$  — 0,09;  $\text{MgO}$  — 0,52;  $\text{CaO}$  — 1,38;  $\text{Na}_2\text{O}$  — 2,85;  $\text{K}_2\text{O}$  — 4,56;  $\text{H}_2\text{O}$  — 1,09;  $\text{P}_2\text{O}_5$  — 0,09. В альбитофире гораздо меньше  $\text{SiO}_2$  и больше  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$  и  $\text{Na}_2\text{O}$ . Текстура массивная или флюидальная, структура порфировая, микрофельзитовая, микропиклитовая, сферолитовая. У П. серая, светло-серая, желтая, розовая, темно-бурая окраска. Плотность 2,55—2,61 г/см<sup>3</sup>. П. образуют потоки, покровы, купола и небольшие лакколитовые интрузии в областях мезокайнозойского вулканизма. Их применяют как строительный камень, брусчатку, кислотостойкий материал. Некоторые П. отличаются высокими декоративными качествами и используются как поделочный камень.

Лит.: Заварицкий А. Н. Изверженные горные породы. М., 1961; Левинсон-Лессинг Ф. Ю., Струве Э. А. Петрографический словарь. М., 1963; Дорман Н. Б. [и др.]. Физические свойства горных пород и полезных ископаемых СССР. М., 1964; Митрофанов Г. К., Шпанов Н. А. Облицовочные и поделочные камни СССР. М., 1970.

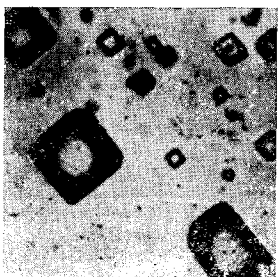
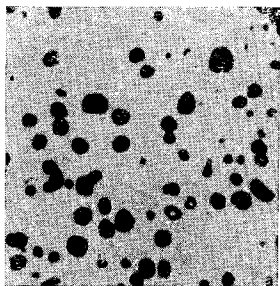
Т. Г. Щербакова.

**ПОРЫ** (греч. πόρος — выход, отверстие, пора) — промежуток (полости) между элементами структуры материала. Совокупная интегральная характеристика П. наз. *пористостью*. П. образуются в материалах на различных стадиях изготвления. В металлических материалах, получаемых литьем и др. методами, П. возникают в процессе кристаллизации (усадочная пористость). Аналогично образуются П. в сварных швах, когда в сварочной ванне кристаллизуется расплавленный присадочный металл. В керамических материалах и материалах, получаемых методами порошковой металлургии, П. возникают уже на стадии формования

(прессования) исходных порошков. П. можно создавать искусственно — введением улетучивающихся поробразователей в керамические или металлические спеченные материалы либо вспениванием и быстрым охлаждением расплавов (металлических, силикатных) при получении *пенистых материалов*. П. в конструктивных материалах образуются при некоторых видах термической обработки (напр., при закалке с последующим отжигом или термоциклировании), что обуславливается *коалесценцией* закалочных вакансий. Также образуются П. в процессе гетеродиффузии с неравными парциальными коэфф. диффузии компонентов (эффект Френкеля), радиационного воздействия и др. П., образующиеся вследствие выпадения вакансий из пересыщенного раствора, могут быть и в *монокристаллах*. Диффузия вакансий изменяет также форму и размеры П. при отжиге (спекании), причем в зависимости от количества пор, их распределения по размерам, состояния от поверхности и наличия др. дефектов структуры (*дислокаций, границ зерен*) может происходить как уменьшение, так и увеличение размера пор при уменьшении их общего числа. Различают П. замкнутые (изолированные) и сообщающиеся (рис.). Замкнутые П. чаще всего наблюдаются в керамических и других неорганических материалах, если суммарная пористость относительно объема пор составляет менее 0,1. К ним, как правило, относятся П. вакансионного и кристаллизационного происхождения. Форма замкнутых П. в значит. степени зависит от их генезиса и природы хим. связи в твердом теле, в особенности от *анизотропии* удельной *поверхностной энергии* кристалла. Во многих металлах с кубической решеткой их форма близка к сферической. В ионных кристаллах П. приобретают характерную огравку, напр. кубическую. В специфических условиях образуются *целевидные* или *игловидные* замкнутые П. (напр., в кристаллах, подвергнутых воздействию быстрых тяжелых частиц, тепловому воздействию при значительном градиенте *т-ры*). Сообщающиеся П. встречаются преим. в спеченных *пористых материалах*, *фильтровых материалах* и *сорбентах*. У та-

ных П., как правило, нет постоянной формы. В зависимости от среднего размера различают *субмикропоры*, *микропоры* и *макропоры*, или собственно П. Суб- и микропоры присущи сорбентам и *катализаторам*, макропоры — конструкционным материалам, полученным методами порошковой металлургии. П. обнаруживают гл. обр. методами металлографии с помощью оптической микроскопии (см. *Металлографический анализ*). В прозрачных кристаллах П. наблюдаются в объеме без приготовления специального шліфа. В прозрачных кристаллах (с большим количеством пор) их количество и объем определяют оптическими (фотометрическими) методами. В металлах и др. непрозрачных материалах косвенное определение количества и размера П. основано на зависимости некоторых физ. и физико-мех. св-в от пористости. Эффективными методами обнаружения и идентификации сообщающихся П. являются методы определения *газопроницаемости*, *адсорбции* газов, методы *капиллярной конденсации* и *ртутной порометрии*. П. размером в десятки и сотни ангстрем определяют методом малоуглового рассеяния рентгеновских лучей. Наиболее эффективным методом устранения П. является отжиг, особенно отжиг

под значительным давлением. Физ. сущность «залечивания» П. в монокристаллах при отжиге состоит в по-вакансионном их «растворении» с последующим выходом вакансий на внешние поверхности кристалла либо исчезновением вакансий на дефектах кристаллической структуры, гл. обр. на дислокациях. При этом вблизи поверхности П. происходит пересыщение кристалла вакансиями, обусловленное кривизной поверхности пор. В мелкокристаллических и аморфных материалах П. при высокой температуре могут залечиваться также диффузионно-вязким течением материала под действием лапласовского отрицательного давления, пропорционального удельной поверхностной энергии вещества, отнесенной к радиусу кривизны поверхности. Уменьшение размеров П. при этом происходит значительно быстрее, чем при по-вакансионном растворении. Сравнительно небольшие внешние давления (10—100 бар) могут существенно ускорить их залечивание. Если давление велико (единицы и десятки килобар), П. могут залечиваться под влиянием пластического течения материала, при-



Поры: а — замкнутые поры гальванического происхождения в отожженном металле; б — замкнутые поры в диффузионной зоне системы медь — никель; в — ограниченные замкнутые поры в монокристалле хлористого натрия; г — сообщающиеся поры в высокопористом спеченном материале.

чем такой процесс возможен при комнатной т-ре. На месте таких П. часто образуются квазидвумерные макродефекты, устраняемые последующим отжигом.

*Лит.:* Методы исследования структуры высокодисперсных и пористых тел. М., 1958; Гегузин Я. Е. Физика спекания. М., 1967. В. В. Скороход.

**ПОСЛЕДЕЙСТВИЕ МАТЕРИАЛОВ** — свойство материалов увеличиваться в объеме под действием внутренних напряжений после снятия обрабатывающего давления. Поскольку П. м. носит упругий характер, его часто называют упругим последствием. Относительное изменение объема изделия вследствие упругого последствия определяют из выражения

$$\delta_v = \frac{\Delta V}{V_0} \cdot 100 = \frac{V_1 - V_0}{V_0} \cdot 100\%,$$

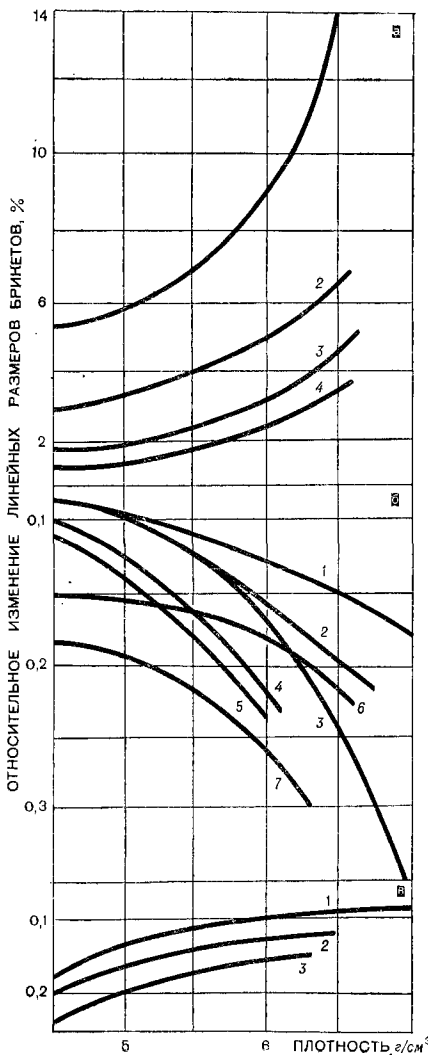
где  $\delta_v$  — величина упругого последствия;  $\Delta V$  — абсолютное изменение объема изделия;  $V_0$  — объем изделия, находящегося под действием обрабатывающего давления;  $V_1$  — объем изделия после снятия давления. Относительное изменение линейных размеров изделия (рис.) определяют по аналогичной зависимости

$$\delta_l = \frac{\Delta l}{l_0} \cdot 100 = \frac{l_1 - l_0}{l_0} \cdot 100\%.$$

Упругое последствие наблюдается при всех видах обработки металлов давлением. Однако особенно велико его значение в процессе прессования

Зависимость относительного изменения линейных размеров цилиндрических брикетов от плотности, характеризующая упругое последствие: а — относительное изменение линейных размеров по высоте  $h$  брикетов (диаметром  $d$ ) из чистого железного порошка: 1 —  $h/d = 0,100$ ; 2 —  $h/d = 0,250$ ; 3 —  $h/d = 0,375$ ; 4 —  $h/d = 0,875$ ; б — относительное изменение линейных размеров брикетов по внешнему диаметру: 1 — порошка железа +20% порошка свинца; 2 — порошка железа +10% порошка свинца; 3 — порошка железа ПЖ2М1; 4 — порошка железа +1% порошка графита; 5 — порошка железа +3% порошка графита; 6 — порошка железа +10% порошка меди; 7 — порошка железа +30% порошка хрома; в — относительное изменение линейных размеров брикетов по внутреннему диаметру: 1 — порошка железа ПЖ2М1; 2 — порошка железа +1% порошка графита; 3 — порошка железа +3% порошка графита.

измерить прессовку, паходящуюся под действием обрабатывающего давления в закрытых плоскостях прессформы, не представляется возможным, величины  $V_0$  и  $l_0$  принимают равными соответствующим размерам формующей полости без учета упругих деформаций элементов прессформы. Условия деформирования в пресс-формах неодинаковы: боковое давление значительно меньше осевого. В связи с этим эффект упругого



последствия по высоте брикета больше, чем в поперечном направлении. Изменение размера брикета по высоте может доходить до 5—6%, а в радиальном направлении — до 1—3%. Упругое последствие зависит от давления прессования. Так, если давление прессования увеличивается до 3—4  $тс/см^2$ , последствие возрастает; если давление повышается с 4 до 8  $тс/см^2$ , оно растет менее интенсивно или даже остается постоянным; при больших давлениях снижается. Возрастание упругого последствия обусловлено формированием и увеличением прочности установившихся контактных участков. При одном и том же давлении прессования прочность прессовок из более твердых материалов меньше, для них большее значение имеет упругая деформация, чем пластическая. Вследствие этого упругое последствие брикетов из порошков хрупких и твердых материалов больше, чем брикетов из мягких и пластичных порошков. Добавка к пластичным порошкам хрупкой составляющей также увеличивает упругое последствие. Если содержание стекла в смеси железо — стекло повышается, напр., от 0,5 до 12%, то упругое последствие увеличивается более чем в два раза. Размер и форма частиц порошка оказывают большее влияние на упругое последствие, чем способность металлов к деформированию. Упругое последствие, напр., при прессовании тонкого серебряного порошка ( $< 1 мкм$ ) может достигать 12—13%, в то время как при прессовании более грубозернистого порошка хрома эта величина составляет лишь 4—5%. Смазка уменьшает упругое последствие. Так, применение раствора олеиновой кислоты в бензоле при прессовании медного порошка снижает упругое последствие в четыре-пять раз по сравнению с прессованием без смазки.

Лит.: Федорченко И. М., Андриевский Р. А. Основы порошковой металлургии. К., 1963; Власов Р. З., Радомыслский И. Д. Влияние геометрического фактора металлокерамических изделий на величину упругого последствия. «Порошковая металлургия», 1966, № 10; Радомыслский И. Д., Щербань Н. И. Упругое последствие двухкомпонентных металлокерамических материалов. «Порошковая металлургия», 1967, № 4; Кипарисов

С. С., Либенсон Г. А. Порошковая металлургия. М., 1972; Бальшин М. Ю. Научные основы порошковой металлургии и металлургии волокон. М., 1972; Джонс В. Основы порошковой металлургии, ч. 2. Пер. с англ. М., 1963.

И. Д. Радомыслский, Г. Г. Сердюк.

**ПОТЕЮЩИЕ МАТЕРИАЛЫ** — материалы, рабочая поверхность которых охлаждается вследствие выпотевания жидкостей или газов через поры или перфорации. П. м. — разновидность пористых материалов, предназначенных для активной тепловой защиты. Используются с 50-х гг. 20 в. Различают П. м. транспирационно охлаждаемые и самоохлаждающиеся. К транспирационно охлаждаемым П. м. относятся материалы, у которых активная тепловая защита осуществляется принудительной подачей через пористый (или перфорированный) материал жидких или газообразных хладагентов, движущихся навстречу тепловому потоку и охлаждающих материал вследствие поглощения (телопередачей) тепла, а в случае жидких хладагентов и достаточно высокого уровня т-р — еще более интенсивного теплопоглощения при испарении или диссоциации жидкости. Изменением расхода хладагентов зону фазового перехода можно фиксировать, в зависимости от допустимого для материала уровня т-р, либо на холодной (задней), либо на горячей (рабочей) поверхности, либо в любом промежуточном положении внутри стенки материала. Однако главным фактором активной тепловой защиты при транспирационном охлаждении является т. н. эффект вдува, заключающийся в том, что интенсивный выход с рабочей поверхности хладагента в газообразной форме более или менее резко изменяет температурный и скоростной профили в пограничном слое и тем самым уменьшает коэфф. теплопередачи, что, в свою очередь, приводит к уменьшению теплового потока, поступающего в материал. Определяющей характеристикой транспирационно охлаждаемых П. м. является *проницаемость материалов*, определяемая величиной открытой пористости, геометрией сквозных каналов и степенью шероховатости их поверхности.

Комплексное проявление этих факторов наряду с размерным фактором (толщиной) определяет гидравлическое сопротивление элемента конструкции. Т. о., транспирационно охлаждаемые П. м. — пористые материалы с преобладанием открытой (сквозной) пористости. Поскольку эффективность любого энергетического процесса и, следовательно, конструкции тем выше, чем выше допустимый уровень т-р, второй важной характеристикой этих материалов является уровень *жаропрочности*. Повышение жаропрочности снижает расход хладагентов вследствие повышения допустимой т-ры и эффективности их использования. Третья характеристика — обеспечение равномерной провидаемости по всей поверхности материала (т. е. однородности локальной провидаемости). Транспирационно охлаждаемые П. м. изготавливают либо методами порошковой металлургии из порошков или *волокон*, либо из многослойных сеток, подвергая их давлению. Преимущества волокнистых охлаждаемых П. м. перед порошковыми: при равной общей пористости характеризуются значительно большей долей сквозной пористости (меньшим количеством закрытых и тушниковых пор); при равной пористости обладают существенно большей прочностью и жаропрочностью; гладкая поверхность волокон обуславливает меньшую шероховатость поверхности сквозных каналов, что способствует снижению гидравлического сопротивления; при наличии ориентированной («организованной») структуры отличаются лучшей однородностью локальной провидаемости; обладают, как правило, значительно более высокой *ударной прочностью*. С технологической и экономической точек зрения в умеренно жестких эксплуатационных условиях и для изготовления деталей сложной конфигурации (зачастую с применением мех. обработки) предпочтительнее порошковые транспирационно охлаждаемые материалы, а в особо жестких эксплуатационных условиях — волокнистые. Волокнистые материалы изготавливают, используя относительно корот-

кие («дискретные») волокна (длинной обычно 2—7 мм) или непрерывные волокна, полуфабрикатами к-рых служат тканые или вязаные сетки. При использовании коротких волокон часто применяют метод войлокования, заключающийся в приготовлении взвеси волокон в жидкости и последующем отсасывании жидкости, для чего под основой, на к-рую осаждают волокна, создают разрежения или используют капиллярные силы материала основы (формы). Если применяют сетки, предварительное формирование заключается в укладке или намотке их с соблюдением нужной ориентации. Дальнейшая обработка включает (в различном сочетании) элементы технологии порошковой металлургии: холодное прессование или прокатку с последующим спеканием, спекание без предварительной обработки давлением, обработку давлением после спекания и т. д. К с а м о о х л а ж д а ю щ и м с я П. м. относятся материалы типа *псевдопластов*, представляющие собой пористый тугоплавкий каркас, поры к-рого заполнены высокозатратным наполнителем, не взаимодействующим с материалом каркаса. Фазовые или химические превращения наполнителя (плавление, испарение, *сублимация*, диссоциация и т. п.) обуславливают осп. теплопоглощающий эффект. Такими наполнителями служат более легкоплавкие металлы, т-ры кипения или плавления к-рых ниже температуры плавления материала каркаса, а также хим. соединения, сублимирующиеся или разлагающиеся с эндотермическим эффектом. К наиболее типичным псевдопластам, используемым в качестве самоохлаждающихся материалов в сопловых блоках твердотопливных ракетных двигателей, относятся вольфрам — медь и вольфрам — серебро. Хотя теплопоглощение при фазовых переходах является осп. фактором активной тепловой защиты самоохлаждающихся П. м., тепловой разгрузке рабочей поверхности способствуют: высокая *теплопроводность* материала, обеспечивающая интенсивный теплоотвод от рабочей поверхности и рассеяние отводимого тепла в большой массе контактирующих деталей; высокая *теплоемкость* материала, обуславливающая аккумуля-



металлцию более или менее значительной части тепла в самом материале; эффект вдува при палиции газо- или парообразных продуктов фазовых или хим. превращений. Поскольку действие самоохлаждающихся П. м. связано с абляцией, их можно отнести к аблирующим («жертвенным») материалам, к-рые, однако, отличаются тем, что у них аблiruет лишь низкотемпературная составляющая, а тугоплавкий каркас обеспечивает сохранение (или минимальность изменения) геометрии и размеров изделия. Преимущество самоохлаждающихся П. м. по сравнению с транспирационно охлаждаемыми — нет необходимости в емкостях для хранения хладагента и в средствах подачи его, недостаток — строго ограниченные временные ресурсы их эксплуатации, определяемые объемом активного аблирующего компонента, содержащегося в порах тугоплавкого каркаса. Самоохлаждающиеся П. м. изготовляют предварительным формированием тугоплавкого каркаса, прибегая к прессованию и спеканию или горячему прессованию с последующей пропиткой активным компонентом, либо, если это допускают термодинамические характеристики активного компонента, к прямому горячему прессованию композиции. К П. м. относятся также эммиторы, или понизаторы, изготавливаемые обычно из сферического вольфрамового порошка или сплава вольфрама с рением. Применяют их в ионных двигателях в виде пористых пластин, через поры к-рых пропускается гелиевая плазма. Лит.: Андриевский Р. А. Пористые металлокерамические материалы. М., 1964; Порошковая металлургия в новой технике. М., 1968; Францевич И. Н. (и др.). Волокнистые материалы с ориентированной структурой на основе вольфрама и молибдена. В кн.: Композиционные материалы — материалы будущего. Х., 1969; Вальшин М. Ю. Научные основы Порошковой металлургии и металлургии волокна. М., 1972.

**ПОТЕЮЩИЕ ПОКРЫТИЯ** — покрытия, рабочая поверхность к-рых охлаждается вследствие выпотевания их компонентов или компонентов основы, на к-рую они нанесены. Используются с 50-х гг. 20 в. П. п., являющиеся разновидностью защитных покрытий, повышают эрозионную стойкость и жаропрочность потеющих материалов или осуществляют

их активную тепловую защиту. П. п., как и *потеющие материалы*, подразделяют на транспирационно охлаждаемые и самоохлаждающиеся. К транспирационно охлаждаемым относятся покрытия со значительной (20 — 50%) открытой пористостью (проницаемостью), нанесенные на пористую основу, через к-рую на встречу тепловому потоку подается жидкий или газообразный хладагент, охлаждающий материал вследствие поглощения тепла, испарения или диссоциации. Т-ру поверхности покрытия регулируют изменением расхода хладагента. Большую роль в снижении теплового потока в материале играет т. н. эффект вдува, уменьшающий коэфф. теплопередачи в результате изменения температурного и скоростного профилей. Однако определяющей характеристикой таких покрытий является их проницаемость. Технология напыления П. п. отличается от обычной необходимостью получения покрытий, обладающих заданной равномерной или изменяющейся в соответствии с требованиями проницаемостью. Такие покрытия создают, выбирая определенные режимы нанесения либо вводя в исходную смесь удаляемые впоследствии (растворением, выплавлением, выжиганием и т. д.) порообразователи. К самоохлаждающимся относятся П. п., представляющие собой каркас, заполненный высокоэнтальпийным наполнителем. Эффект теплопоглощения обуславливается плавлением, испарением, сублимацией или диссоциацией наполнителя. Если наполнитель не взаимодействует с материалом каркаса и не разлагается в процессе нанесения покрытия, П. п. наносят термическими методами (газоплазменным, плазменным, электрометаллизационным и др.) в виде композиций, напр. композиции вольфрама — медь. Если же создание покрытий термическими методами невозможно, вначале наносят пористый каркас, пропитываемый впоследствии высокоэнтальпийным наполнителем. Значительная пористость, уменьшая полезную площадь сцепления, снижает адгезионные характеристики П. п. (см. *Адгезия*). Вследствие этого

подбирают наполнители, не образующие хим. агрессивных веществ в процессе разложения, поскольку их действие на область контакта может привести к отслоению покрытия. Чтобы повысить прочность сцепления, нанесенное пористое покрытие до пропитки иногда подвергают термообработке в нейтральной или восстановительной среде.

*Лит.:* Андриевский Р. А. Пористые металлокерамические материалы. М., 1964. В. Г. Зильберберг, Д. М. Карпинос.

**ПРАЗЕОДИМ** (Praseodymium; от греч. πράσινος — светло-зеленый и διδύμος — двойной, близнец), Pr — хим. элемент III группы периодической системы элементов; ат. н. 59, ат. м. 140,9077; относится к редкоземельным элементам. В соединениях проявляет степень окисления гл. обр. +3, редко +4. Свежеполированный П. — серебристо-белый металл, на воздухе легко окисляется и желтеет. Природный П. состоит из стабильного изотопа  $^{141}\text{Pr}$ . Получены радиоактивные изотопы с массовыми числами 134—140 и 142—148. Из них максим. период полураспада у изотопа  $^{143}\text{Pr}$  (13,76 дня). П. открыл (1885) одновременно с неодимом австр. химик К. Ауэр фон Вельсбах. Содержание П. в земной коре  $7,0 \cdot 10^{-4}\%$ . В минералах монаците и бастнезите содержится 4—4,5%  $\text{Pr}_2\text{O}_3$ . При комнатной т-ре П. имеет двойную гексагональную плотноупакованную кристаллическую решетку типа лантана (альфа-празеодим), с периодами  $a = 3,6725 \text{ \AA}$  и  $c = 11,8354 \text{ \AA}$ . При т-ре  $795^\circ \text{C}$  альфа-празеодим переходит в бета-празеодим с объемноцентрированной кубической решеткой и периодом  $a = 4,13 \text{ \AA}$ . Плотность П. (при комнатной т-ре)  $6,772 \text{ г/см}^3$ ;  $t_{\text{пл}} 935^\circ \text{C}$ ;  $t_{\text{кип}} 3212^\circ \text{C}$ . Теплотемкость (т-ра  $25^\circ \text{C}$ )  $6,45 \text{ кал/г-атом} \cdot \text{град}$ . Коэфф. теплопроводности альфа-празеодима (в интервале т-р  $26\text{—}30^\circ \text{C}$ )  $0,028 \text{ кал/см} \cdot \text{сек} \cdot \text{град}$ ; температурный коэфф. линейного расширения (в интервале т-р от  $-173$  до  $800^\circ \text{C}$ )  $6,5 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$ . Удельное электрическое сопротивление (т-ра  $25^\circ \text{C}$ )  $68 \text{ мком} \cdot \text{см}$ ; температурный коэфф.

электр. сопротивления (т-ра  $0^\circ \text{C}$ )  $1,71 \cdot 10^{-3} \text{ град}^{-1}$ . П. парамагнетик. При комнатной т-ре модуль упругости  $3320 \text{ кгс/мм}^2$ , модуль сдвига  $1380 \text{ кгс/мм}^2$ , коэфф. Пуассона 0,305. У литого образца (т-ра  $20^\circ \text{C}$ ) предел прочности на растяжение  $11,2 \text{ кгс/мм}^2$ , относительное удлинение 12%;  $HV$  литого — 37—43, ковального — 76. П., как и др. редкоземельные металлы, хим. активен. Разлагает воду и растворяется в минеральных к-тах (соляной, серной, азотной), однако плохо растворяется в плавиковой и фосфорной к-тах вследствие образования защитных пленок фторидов и фосфатов. П. быстро корродирует на воздухе. При сжигании его образуется окисел  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ . П. поглощает водород уже при комнатной т-ре, а при нагревании до т-ры  $250\text{—}300^\circ \text{C}$  взаимодействует с ним быстро. Образует нитрид  $\text{PrN}$ , карбиды  $\text{PrC}_2$ ,  $\text{Pr}_2\text{C}_3$  и  $\text{PrC}$ . При сплавлении с большинством металлов образует соединения. В двойных сплавах П. с титаном, ураном и ванадием обнаружены широкие области несовместимости в жидком состоянии. П. чистотой до 98,84% получают кальцийтермическим методом. Выпускают П. в виде слитков. П. входит как постоянный компонент в состав многих сплавов редкоземельных металлов, служащих для легирования сталей и сплавов цветных металлов. Стекло с примесью П. и неодима (дидимовое стекло) применяют для защитных очков стеклодувов и сварщиков. Окись П. используют для изготовления конденсаторов.

*Лит.:* Савицкий Е. М., Терехова В. Ф. Металловедение редкоземельных металлов. М., 1975; Тейлор К., Дарби М. Физика редкоземельных соединений. Пер. с англ. М., 1974.

Ю. Н. Буянов.

**ПРЕДВАРИТЕЛЬНО НАПРЯЖЕННЫЙ ЖЕЛЕЗОБЕТОН** — железобетон, в котором предварительно (на стадии изготовления и возведения конструкций) создают начальные внутренние напряжения (усилия) — растяжения в арматуре и сжатия в бетоне. Предварительное напряжение увеличивает жесткость и уменьшает деформируемость конструкций, что создает условия для возведения высоких сооружений с большими пролетами; повышает выносливость конструкций при многократно повто-

яющихся нагрузках; уменьшает образование и ограничивает раскрытие трещин; повышает степень устойчивости, в результате чего увеличивается предельная несущая способность и допускается большая критическая нагрузка при центральном и внецентренном ее приложении. П. и ж. рассчитывают по предельным состояниям с учетом физ.-хим. свойств бетона и арматуры (по несущей способности, деформациям или перемещениям, образованию и раскрытию трещин), при которых конструкция перестает удовлетворять эксплуатационным требованиям. По несущей способности рассчитывают: на прочность — все конструкции, учитывая, если необходимо, продольный изгиб и проверяя устойчивость их формы; на выносливость — конструкции, находящиеся под воздействием многократно повторяющейся, подвижной или пульсирующей нагрузки. По деформациям или перемещениям рассчитывают конструкции, условия эксплуатации к-рых ограничивают величину этих показателей. По образованию и раскрытию трещин рассчитывают конструкции, к-рые в условиях эксплуатации относятся к трем категориям. Конструкции первой категории должны быть непроницаемы, в них не допускаются трещины от расчетных нагрузок (напорные трубы, резервуары, водонапорные башни). Для конструкций второй категории не оговаривается непроницаемость, но в них не должно быть трещин от нормативных нагрузок. В этих конструкциях предусмотрено одно из следующих условий работы: воздействие агрессивной среды или многократно повторяющейся нагрузки, или использование напрягаемой арматуры с нормативным пределом прочности на растяжение более  $100 \text{ кгс/мм}^2$ . В конструкциях третьей категории допускается образование и раскрытие трещин от нормативных нагрузок с предельным раскрытием трещин до  $0,1\text{—}0,3 \text{ мм}$  (конструкции, не относящиеся к первой и второй категориям). Для получения П. и ж. используют цементный бетон и армированную сталь. Применяют также тяжелые бетоны проектных марок по прочности на сжатие 200 и выше, легкие бетоны марок 150 и выше, цементно-песчаные, жаростойкие и ячеистые бе-

тоны. На эффективность П. и ж. оказывают значительное влияние реологические св-ва бетона и арматуры, вызывающие изменение напряженного состояния конструкции. Реологическими св-вами бетона, влияющими на деформируемость материала, являются ползучесть, релаксация напряжений и усадка. Для арматуры учитывают изменения во времени релаксации напряжений (при постоянной деформации), ползучести (при постоянных напряжениях) и циклической прочности (при знакопеременных нагружениях). Кроме того, потери напряжений в П. и ж. обуславливаются технологическими факторами: термоязычной обработкой, деформацией анкеров, трением арматуры о поверхность бетона в каналах и пазах и т. п. Конструкции из П. и ж. классифицируют по виду напряжения в направлении одной, двух и трех их осей, а также методу изготовления. Конструкции с одно- и двухосным напряжением применяют широко, а с трехосным (объемным) только получают развитие. Трехосное напряжение позволяет широко регулировать деформации в конструкциях большепролетных, высоких и тяжело нагруженных сооружений. Предварительное напряжение осуществляют с натяжением арматуры на упоры (изготовление конструкций подустриальными агрегатным, конвейерным и степдовым способами), с натяжением арматуры на бетон (изготовление конструкций сборными, монолитными и сборномонолитными), с зарегулированными деформациями (перераспределение усилий и деформаций происходит после изготовления конструкций или в процессе их монтажа). Предварительное натяжение арматуры осуществляется механически — растяжением гидродомкратами, рычажными установками или грузовыми клетями, электро-механически — нагревом арматурного элемента, фиксацией и самонапряжением при охлаждении (на электр. установках, обеспечивающих нагрев), электротермомех. — одновременно нагревом и мех. натяжением при непрерывном армировании (на поточных машинах). П. и ж.

применяют при строительстве жилых и общественных зданий (плиты покрытий и перекрытий, стеновые панели рамно-панельных зданий, складчатые покрытия), пром. объектов (балки, фермы, ригели, плиты покрытия, стеновые панели, облоочки), инженерных сооружений (покрытия ангаров, двухконсольные мосты пролетом свыше 100 м, арочные пролетные строения, путепроводы, опоры), спец. конструкций (элементы генераторных зданий гидротехнических сооружений, вертикальные стенки шлюзов, телевизионные башни, силосы, резервуары, дымовые трубы). Нормативные документы на П. н. ж.: ГОСТы 7473—61, 10060—62, 10181—62, 10180—62, 11050—64, 11051—64, 5781—61, 10884—71, 6727—53, 8480—63, 3066—66, СНиП—4—В 3—63, ЧМТУ 258—60, 426—61.

Лит.: Михайлов В. В. Предварительно напряженные железобетонные конструкции. М., 1963; Михайлов К. В. Проволочная арматура для предварительно напряженного железобетона. М., 1964; Дмитриев С. А., Калатуров Б. А. Расчет предварительно напряженных железобетонных конструкций. М., 1965; Прыкин Б. В. Неупругие свойства арматуры железобетонных конструкций. К., 1969. Б. В. Прыкин.

**ПРЕССУЕМОСТЬ** (от лат. *pressus* — давление, сжатие) — свойство сыпучего порошкового или *пористого материала* увеличивать плотность под давлением. Процесс обработки давлением, ведущий к изменению *плотности*, наз. прессованием. Осн. характеристики П. — уплотняемость и *формуемость*. Количественно уплотняемость определяют построением экспериментальных диаграмм прессования либо расчетом по экспериментальным данным параметров, входящих в различные ф-лы. Чаще всего пользуются ур-нием  $P_{\beta}^m = P_{\max} \approx \approx P_K \approx \text{const}$ , где  $P_n$  — давление прессования;  $\beta$  — относительный объем прессовки;  $m$  — показатель степени, приблизительно постоянный в значительном интервале давлений и определяемый экспериментально;  $P_{\max} \approx P_K$  — макс. критическое давление, обеспечивающее получение беспористой прессовки (давление истечения). Практически

П. чаще всего оценивают по плотности, достигаемой при фиксированном давлении. Существенную роль играет возникающее при прессовании боковое давление, определяющее необходимую прочность матрицы и потери на трение порошка о стенки пресс-формы. Вследствие потерь давления прессования на трение порошка о стенки пресс-формы возникает неравномерность плотности по высоте прессовки. Внутренние напряжения, остающиеся после снятия давления, определяют необходимое давление выталкивания, составляющее обычно 0,2—0,35 от давления прессования. Из-за внутренних напряжений уплотненный материал после выпрессовки увеличивается в объеме. Это явление, называемое упругим *последствием материалов*, оказывает определенное влияние на точность размеров изделия. Определяющее влияние на кинетику уплотнения пористого материала оказывают процессы разрушения его структуры. Так, в любой фиксированный момент прессования *прочность* уплотняемого материала, характеризующая составом, формой, определенным расположением частиц и связей между ними, достаточна, чтобы выдержать внешние нагрузки, сформировавшие данную пористую пространственную конструкцию. Зависимость между норм. и касательными напряжениями при разрушении порошковых (пористых) материалов описывается условием Кулона  $|\tau_n| = |\sigma_n| \operatorname{tg} \rho + K$ , где  $\tau_n$  — касательные напряжения на поверхности сдвига;  $\sigma_n$  — нормальные к поверхности сдвига напряжения;  $\rho$  — угол внутреннего трения;  $K$  — коэфф. сцепления. Исследования зависимости  $\tau_n = f(\sigma_n)$  и расщепления плотности по сечению прессовки показало, что связь между напряжениями описывается линейными функциями и имеет два явно выраженных участка, связанных с переходом от структурной переукладки частиц к их интенсивному пластическому деформированию. Этот переход позволяет построить обобщенную диаграмму уплотнения и сформулировать критерии оптимизации существующих и разработки новых схем формования порошков, связанных с созданием интенсивных

двиговых деформаций при уплотнении порошка. Такие схемы реализуют прессованием с подвижной плодой, *экструзией*, прокаткой с раскосо-гласованным скоростью валков. Хорошо прессуются чистые отожженные порошки пластичных материалов. Улучшают П. добавлением поверхностно-активных веществ и нагревом. Различают три вида горячего прессования: прессование в жестких матрицах при низких скоростях нагружения и выдержкой под давлением; динамическое прессование, или ковку порошковых заготовок; изостатическое прессование. Изостатическое прессование наиболее широко применяют для получения крупногабаритных заготовок под последующую обработку пластическим деформированием. При получении высокоплотных и крупногабаритных заготовок и изделий из малопластичных порошков металлов, сплавов и тугоплавких соединений повышение П. обеспечивают также импульсными или высокоэнергетическими методами прессования как при нормальных, так и при повышенных т-рах.

Лит.: Федорченко И. М., Андриевский Р. А. Основы порошковой металлургии. К., 1963; Жданович Г. М. Теория прессования металлических порошков. М., 1969; Бальшин М. Ю. Научные основы порошковой металлургии и металлургии волокна. М., 1972. О. В. Роман.

**ПРЕЦИЗИОННЫЕ СПЛАВЫ** (от фр. *précision* — точность) — металлические сплавы с особыми физ. свойствами, определяемыми точным хим. составом, отсутствием вредных примесей и неметаллических включений, структурным состоянием и высокой точностью изготовления. В пром. масштабах используются с 20-х гг. 20 в. К ним относятся (табл. с. 248): магнитно-мягкие сплавы (см. *Магнитно-мягкие материалы*), магнитно-твердые сплавы (см. *Магнитно-твердые материалы*), сплавы с заданными электр. св-вами (сплавы с высоким *электрическим сопротивлением* и проводниковые сплавы), сплавы с заданными тепловыми св-вами (с определенными значениями *коэфф. термического расширения*, *теплопроводности*, *теплоемкости* и т. д.), сплавы с заданными упругими свойствами (с определенными значениями *модулей упругости* и их температурных зависимостей), *сверхпроводящие*

*материалы* и *термобиметаллические материалы*. Технология П. с. специфична и отличается подчас от общепринятой металлургической технологии. Чистота сплавов (отсутствие вредных примесей и неметаллических включений) обеспечивается подбором исходных материалов, выплавкой в рафинирующих средах (напр., в среде водорода), использованием переплавов (электроннолучевого, плазменного, зонного и бестигельного). В процессе формирования слитков П. с. иногда принимают меры для создания направленной *кристаллизации*, чтобы облегчить текстуробразование при последующих их переделах. Горячая обработка слитков П. с. состоит в прессовании, ковке или прокатке заготовки, подвергаемые в дальнейшем переделу на ленту, листы или проволоку. Поскольку в П. с. могут быть легкоокисляющиеся или активные компоненты, горячее деформирование слитков осуществляют иногда в вакууме или защитных средах. В процессе холодного деформирования особое внимание обращают на формирование текстуры и заданной структуры, а также на протекание фазовых превращений. Окончательный уровень физических св-в достигается применением термической обработки спец. видов, в т. ч. рафинирующей (в среде водорода и аргона, в вакууме), *термомеханической обработки*, *термагнитной обработки* и т. д. Технология некоторых сплавов включает синтез в крио-барических условиях, электрохимическое осаждение, передел порошков и формирование *композиционных материалов*. П. с. выпускают в виде ленты (в т. ч. толщиной до 1,5 мм), проволоки, труб, точных профилей, прутков, поковок и порошковых изделий. Расширение областей применения и большое разнообразие условий эксплуатации (низкие и высокие т-ры, глубокий вакуум и высокие давления, вибрации, механические нагрузки и т. д.) влекут за собой повышение требований к нормируемым параметрам сплавов. Так, если в конце 30-х гг. магнитно-мягкие сплавы нормировались в основном по двум-трем параметрам (*коэффициентной*

силе, проницаемости материалов, индукции), то в конце 70-х гг. число нормируемых параметров для некоторых из них достигло 20—30. В число нормируемых включаются, в частности, параметры, обеспечиваю-

щие стабильность свойств и надежность материалов в сложных условиях эксплуатации.

Лит.: Г а б р и л я н Д. И. Прецизионные сплавы. М., 1972; Прецизионные сплавы. Справочник. М., 1974; Металлургия прецизионных сплавов. М., 1975.

Б. В. Молотилов.

**ПРИПОИ** — материалы, образующие связующую прослойку между соеди-

### Области применения и нормируемые параметры прецизионных сплавов

Сплавы (материалы)	Основные области применения	Основные нормируемые параметры
Магнитно-мягкие сплавы	Магнитные сердечники, магнитопроводы, магнитные экраны, элементы памяти, головки магнитной записи, магнитострикционные преобразователи, компенсационные магнитные шунты	Магнитная проницаемость и магнитная индукция в различных магнитных постоянных и переменных (в т. ч. импульсных) полях различной частоты; коэрцитивная сила; удельное электросопротивление; прямоугольность и форма петли гистерезиса; удельные потери; коэффициент переключения; стабильность свойств при воздействии температуры, механических нагрузок, магнитных полей; иногда — механические и коррозионные свойства
Магнитно-твердые сплавы	Магнитные сердечники, постоянные магниты, элементы памяти, накопители информации	Магнитная энергия; форма петли гистерезиса; остаточная индукция; индукция насыщения; температурная зависимость магнитных свойств; проницаемость в разных полях; удельное электросопротивление; механические и коррозионные свойства; некоторые специфические свойства, относящиеся к условиям магнитной записи
Сплавы с заданными электрическими свойствами	Нагревательные элементы, эталонные сопротивления, реостаты, терморезисторы, тензорезисторы	Удельное электросопротивление; температурные коэффициенты сопротивления в различных температурных областях; температурно-временная стабильность; термоэДС в паре с эталонным металлом; жаростойкость и коррозионная стойкость; тензочувствительность; механические свойства
Сплавы с заданными тепловыми свойствами	Спай со стеклами и др. неорганическими материалами, температурно-стабильная измерительная техника (в метрологии, геодезии, квантовой электронике), терморегуляторы, криогенная техника	Коэффициенты термического расширения в различных температурных областях; теплопроводность; теплоемкость; механические и коррозионные свойства; удельное электросопротивление
Сплавы с заданными упругими свойствами	Пружины, мембраны и упруго-чувствительные элементы, резонаторы электромеханических устройств	Мех. свойства (в т. ч. — модуль упругости, релаксационная стойкость); температурная зависимость механических свойств; коррозионная стойкость; температурно-временная стабильность
Сверхпроводящие материалы	Магниты и соленоиды, устройства криогенной техники, криоэлементы техники связи и электроники	Критическая температура; критические магнитные поля и плотность токов; стабильность свойств; механические свойства
Термобиметаллические материалы	Системы автоматического регулирования температурных и электрических режимов; термокомпенсационные устройства	Тепловая чувствительность; удельное электросопротивление; температурный интервал службы; механические свойства; коррозионная стойкость

паяемых металлами в процессе пайки. Как П. используют обычно металлы и их сплавы (табл. сс. 250—251), реже — оксиды и др. материалы. Металлические П. применяют более трех тысяч лет. Разработано свыше тысячи их составов с т-рами плавления от комнатных до  $\sim 3000^\circ\text{C}$ . Т-ра плавления П. не менее чем на  $60\text{—}100^\circ\text{C}$  ниже т-ры начала плавления или размягчения самого легкоплавкого из паяемых материалов. При т-ре пайки они хорошо смачивают соединяемые материалы, обладают высокими капиллярными, адгезионными св-вами (см. *Адгезия*) и *жидкотекучестью*. Краевые углы смачивания  $0 \div 40^\circ$ . Интервал кристаллизации припойных сплавов во избежание ликвации не должен превышать  $40 \div 60^\circ\text{C}$ . Смачиваемость, капиллярные и адгезионные св-ва улучшают подбором пар припой — паяемый материал (или покрытие на нем) с близкими св-вами и типом связи в них, удалением из зоны контакта веществ с отламывающимися св-вами либо введением в основу П. адгезиопроактивных веществ, обладающих большим сродством к какому-либо элементу паяемого материала. Растекание П. ограничивают нанесением плохого смачиваемых или покрытий или паст. П. различают по металлическим основам (оловянные, кадмиевые, цинковые, медные, никелевые и др.), по легирующим компонентам (серебряные, золотые, палладиевые, индиевые и др.), по технологическим особенностям (самофлюсующиеся, спеченные, композиционные и др.), по спец. свойствам (тепло- и кислотоустойчивые, жаропрочные и др.), по степени расплавления (полностью и частично расплавляемые), по прочности (мягкие и твердые) и др. По т-ре плавления П. подразделяют на легкоплавкие (до  $450\text{—}500^\circ\text{C}$ ) и тугоплавкие (выше  $500^\circ\text{C}$ ). Иногда выделяют особолегкоплавкие (до  $145^\circ\text{C}$ ), легкоплавкие ( $145 \div 450^\circ\text{C}$ ), среднеплавкие ( $450\text{—}1100^\circ\text{C}$ ), высокоплавкие ( $1100 \div 1850^\circ\text{C}$ ) и тугоплавкие (свыше  $1850^\circ\text{C}$ ). Наиболее широко распространены П. на основе меди и серебра, а также на основе золота и палладия. В качестве П. на основе меди используют чистую медь марки МБ или МВ, сплавы меди с цинком, марганцем, никелем

и др. Т-ра пайки медью  $1120\text{—}1130^\circ\text{C}$ , предел прочности на растяжение  $18\text{—}25 \text{ кгс/мм}^2$ . Медные П. применяют для пайки сталей, вольфрама, никеля и др.; медноцинковые П. — для соединения медных сплавов, сталей, чугуна. Медноцинковые П. поставляют в виде зерен размером  $0,2\text{—}3$  и  $3\text{—}5 \text{ мм}$ . Для повышения прочности медноцинковые П. легируют никелем и марганцем; их *жаростойкость* повышают введением железа и алюминия. Легированные П. применяют для пайки твердосплавного инструмента. Предел прочности на растяжение соединений, паянных медноцинковыми П.,  $20 \div 45 \text{ кгс/мм}^2$ . П. на основе сплава меди с марганцем обладают достаточной прочностью и *пластичностью*, однако из-за склонности к ликвации и высокой упругости паров марганца их применением редко. Медноникелевые П. обычно содержат до 25% Ni. Их т-ра плавления  $1100 \div 1200^\circ\text{C}$ . Такие П. используют при пайке *нержавеющих сталей* и *жаропрочных сталей*, режущего инструмента, изделий, эксплуатируемых при высоких т-рах. Прочностные св-ва их улучшают введением хрома, марганца, железа и кремния. П. на основе благородных металлов отличаются высокой пластичностью, мех. прочностью и *коррозионной стойкостью*. Серебряные П. применяют для пайки большинства металлов. Их т-ра плавления  $779\text{—}850^\circ\text{C}$ , предел прочности на растяжение  $30\text{—}50 \text{ кгс/мм}^2$ . Для снижения т-ры плавления добавляют цинк; мех. св-ва улучшают введением никеля, марганца, фосфора, кадмия, олова, алюминия и лития. Для П. на основе золота используют золото и его сплавы с серебром и медью, улучшая мех. св-ва введением никеля и хрома. Их применяют для пайки электронных, высоковакуумных и др. приборов. Платиновые П. характеризуются высокой смачивающей способностью, сопротивляемостью *коррозии металлов*. Т-ра плавления их  $1200\text{—}1773^\circ\text{C}$ . Для пайки *жаропрочных сплавов* обычно используют П. на основе систем никель — хром — марганец, никель — хром — кремний и никель — хром — палладий.

Оловянносвинцовые П. содержат 6—90% Sn. Их предел прочности на растяжение  $2,5 \div 5,0$  кгс/мм<sup>2</sup>. Во избежание аллотропического превращения в олове при низких т-рах и для повышения прочности в П. вводят до 2,5% Sb, однако при этом ухудшается смачивание и понижается прочность сплавов цинк-содержащих материалов. В качестве добавок используют также висмут, кадмий и индий. Оловянносвинцовые П. подразделяют на бессурьмянистые, малосурьмянистые и сурьмянистые. Поставляют их в виде чушек, проволоки, прутков круглых и трехгранных, трубок, заполненных флюсом, и порошка. П. на оловянной основе с цинком применяют для пайки алюминиевых и магниевых сплавов. Свинцовые П. из-за низких технологических св-в для соединения металлов применяют редко. П. на основе кадмия с добавками цинка, серебра, олова, магния, индия и др. используют для пайки меди, медноенной стали, алюминия и некоторых сплавов (предел прочности на

растяжение 10—12 кгс/мм<sup>2</sup>). Цинковые П. с добавками олова, алюминия и кадмия применяют для пайки и заделки дефектов в алюминиевых и цинковых литых сплавах (т-ра плавления 250—400° С, предел прочности на растяжение 4—9 кгс/мм<sup>2</sup>). Галлиевые диффузионноотверждающие припойные пасты представляют собой смесь расплава галлия (т-ра плавления 29,8° С) или его сплавов (с индием, оловом и др.) и порошкообразного металлического наполнителя (обычно меди, иногда золота и др.). Применяют их для низкотемпературной пайки металлических, окисных, полупроводниковых и др. материалов. Паяные соединения используют до т-ры 600° С только в нейтральной среде (предел прочности на растяжение  $2 \div 5$  кгс/мм<sup>2</sup>). Повышение т-ры плавления достигается взаимодействием расплава с наполнителем. Сцепление галлиевых и индиевых П. с окисными материалами осуществляется через окислы галлия и индия, образующиеся на П. в процессе пайки в кислородсодержащей (обычно воздушной) среде. Металлические П., содержащие в качестве адгезионно-

#### Химический состав и температура плавления припоев

Марка припоя	Содержание элементов, %							
	Au	Ag	Cu	Ni	Pd	Zn	Sn	Fe
ПНЦд60	—	—	—	40	60	—	—	—
ПМН25	—	—	75	25	—	—	—	—
ПМН10	—	—	90	10	—	—	—	—
ПМГ9	—	—	91	—	—	—	—	—
ПМЦ36	—	—	34—38	—	—	66—62	—	0,1
ЛОК62-06-04	—	—	60,5—63,5	—	—	36,5—39,5	0,6	0,2
ПМФ7	—	—	93	—	—	—	—	—
ПСр72	—	71,5—72,5	27,5—28,5	—	—	—	—	—
ПСр70	—	69,5—70,5	25,5—26,5	—	—	3—5	—	—
ПСр45	—	44,5—45,5	29,5—30,5	—	—	23,5—26,5	—	—
ПСрМцд59-31-10В	—	59	31	—	10	—	—	—
ВПр1	—	—	66—70	27—30	—	—	—	1,5
ПЗл35	35	—	65	—	—	—	—	—
ПЗлН82	82,5	—	—	17,5	—	—	—	—
ПЗлМСр75	75	12,5	12,5	—	—	—	—	—
ПОС61	—	—	—	—	—	—	60—62	—
ПОС40	—	—	—	—	—	—	39—41	—
ПОССу18-2	—	—	—	—	—	—	17—18	—
ПОССу4-6	—	—	—	—	—	—	3—4	—
ПМТ28	—	—	72	—	—	—	—	—
ПОТ2	—	—	—	—	—	—	94,0—99,3	—



активных добавок титан, цирконий, хром, тантал и т. п., применяют для соединения неметаллических материалов с металлами. Наиболее универсальной добавкой является титан. Сплавы, содержащие 2 ÷ 30% Ti, применяют для соединения практически всех металлических и неметаллических материалов. Титан в них начинает проявлять адгезионную активность при  $t$ -ре выше  $550^{\circ}\text{C}$ . Наибольшее распространение получили меднотитановые П., содержащие до 30% Ti с добавками олова, свинца, серебра, никеля и др. Т-ра пайки  $550\text{—}1100^{\circ}\text{C}$ . П. на основе высокопластичных металлов — индия, олова и свинца с добавками титана (1—5%) позволяют получать большие спаи (диаметром до 1 м) хрупких материалов и металлов, существенно различающихся по термическому расширению. При взаимодействии таких П. с неметаллическими материалами в контактной зоне образуется переходный слой, состоящий из адгезионноактивной добавки с элементом паяемого материала. П. на основе окислов для соединения металлов с окисными материалами подразделяют

на припоечные стекла (стеклянные П.) и стеклокристаллические цементы. Припоечные стекла представляют собой порошки обыкновенных стекол, стеклокристаллические цементы — порошки кристаллизующихся стекол. Припоечные стекла характеризуются низкой  $t$ -рой отжига и размягчения. Их осн. компоненты —  $\text{PbO}$  (до 85%),  $\text{B}_2\text{O}_3$  и  $\text{ZnO}$ ;  $t$ -ра пайки  $370\text{—}500^{\circ}\text{C}$ . Осн. компонент стеклокристаллических цементов — система  $\text{PbO} - \text{ZnO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ ;  $t$ -ра кристаллизации  $\sim 450^{\circ}\text{C}$ . Т-ра пайки припоечными стеклами определяется  $t$ -рой, при к-рой вязкость П. составляет  $10^4 \div 10^6$  нз. Вязкость припаяваемых стекол для предотвращения деформации в условиях пайки должна быть более  $10^{13}$  нз. Макс. рабочая  $t$ -ра спаи определяется  $t$ -рой, при к-рой вязкость П. не менее  $10^{13}$  нз. Некристаллизующиеся припоечные стекла практически не изменяют температурной зависимости вязкости в результате пайки. Кристаллизующиеся стекла при переходе из стеклообразного состояния в кристаллическое резко увеличивают вязкость припойного материала. Увеличение вязкости П. приводит к повышению температуростойкости паяного соединения. Особенностью приготовления стеклокристаллического цемента является резкое охлаждение припойного расплава, чтобы предотвратить кристаллизацию его и получить порошок определенной зернистости. Порошкообразные П. для удобства нанесения на паяемые материалы применяют в виде суспензии в растворе нитроцеллюлозы, в амилацетате или др. жидкости. Иногда для соединения стекол с металлами в качестве П. используют бескислородные припоечные стекла, хлористое серебро и др. См. также *Стеклоприпой*.

*Лит.:* Гладков А. С., Подвижна О. П., Чернов О. В. Пайка деталей электровакуумных приборов. М., 1967; Лашко Н. Ф., Лашко С. В. Пайка металлов. М., 1967; Найдич Ю. В. Контактные явления в металлических расплавах. К., 1972; Батыгин В. Н., Метелкин И. И., Решетников А. М. Вакуумно-плотная керамика и ее спаи с металлами. М., 1973; Петрунин И. Е., Лопманов С. Н., Николаев Г. А. Пайка метал-

			Температура плавления, $^{\circ}\text{C}$
Si	Pb	Прочие	
—	—	—	1237
—	—	—	1150—1210
—	—	—	1100—1140
—	—	9,0 Ge	950—1010
—	0,5	—	800—825
0,4	0,1	—	900—905
—	—	7,0 P	714—860
—	—	—	779
—	—	—	730—755
—	—	—	660—725
—	—	—	830—850
1,5—2,5	—	0,1—0,3 B	1080—1120
—	—	—	980—1020
—	—	—	950
—	—	—	892—900
—	38—40	—	183—185
—	50—61	—	183—235
—	80—81,5	1,5—2,0 Sb	183—277
—	90—92	5—6 Sb	245—265
—	—	28 Ti	870
—	—	0,7—6,0 Ti	232

лов. М., 1973; Хряпин В. Е., Лаксмонский А. В. Справочник паяльщика. М., 1974; Манико Г. Г. Пайка и припой. Пер. с англ. М., 1968.

В. С. Журавлев.

**ПРИБАТЫВАЕМОСТЬ** — свойство поверхностей материалов трущихся сопряжений переходить от исходного состояния к эксплуатационному. Определяется внешними мех. воздействиями (скоростью относительного перемещения, удельным давлением), физико-хим. св-вами рабочих сред, заполняющих зону трения, и физико-мех. св-вами материалов пар трения. Теоретической основой П. служат закономерности изменения исходного состояния поверхности и перехода ее к эксплуатационному состоянию. Это изменение завершается устойчивым процессом динамического равновесия между образованием и разрушением вторичных защитных структур трущихся поверхностей, что характеризует структурную приспособляемость материалов к условиям нагружения. В процессе эксплуатации изменяются геометрия поверхностей, структура и св-ва поверхностных слоев, напряжения в них. Критерии П.: оптимальный класс чистоты поверхностей; стабильные коэфф. трения, т-ры трения и площади фактического контакта; миним. скорость изнашивания. Этим критериям соответствуют, например, антифрикционные материалы, в т. ч. сплавы на основе олова, алюминия и меди. Состояние трущихся поверхностей после технологической обработки резко отличается от состояния в эксплуатационных условиях (по геометрическим параметрам, св-вам поверхностных слоев и напряжениям в них). В связи с этим перед эксплуатацией машины подвергают, как правило, обкатке, что способствует сохранению регламентированных зазоров, обеспечению надежности материалов и долговечности материалов. Чтобы добиться лучшей П., выбирают оптимальные скорости относительного перемещения и удельные давления в зоне контакта, вводят в смазочные материалы спец. добавки, подбирают нужное сочетание материалов, наносят на них приработочные покрытия

(серебряные, свинцовые, оловянные и др.). Наибольшая эффективность достигается введением в смазочные материалы поверхностно-активных веществ (жирных кислот, спиртов, мыл и др.) или химически активных веществ (содержащих серу, фосфор, хлор и т. п.), изменяющих структуру и св-ва поверхности. Изменение состояния поверхностных слоев проявляется в пластифицировании и образовании вторичных структур неметаллического происхождения, вызывающих полезное изнашивание и выравнивание поверхности.

Лит.: Хрущов М. М. Исследования приработки подшипниковых сплавов и цапф. М.—Л., 1946; Костецкий Б. И. [и др.]. Поверхностная прочность материалов при трении. К., 1976.

Б. И. Костецкий.

**ПРИРОДНОЛЕГИРОВАННАЯ СТАЛЬ** — сталь, легированная элементами, содержащимися в железной руде преим. в виде природных окислов. Выплавляют ее из природнолегированного чугуна. Используют со времени открытия (1929) залежей руд Орско-Халиловского месторождения, содержащих хром, никель и медь. При мартеновском переделе эти элементы переходят в сталь, к-рой присвоена марка 15ХСНД. Сталь содержит 0,12—0,18% С, 0,40—0,60% Si, 0,40—0,70% Mn, 0,60—0,90% Cr, 0,30—0,60% Ni и 0,20—0,40% Cu. Отличается повышенными механич. св-вами (табл.), износостойкостью и коррозионной стойкостью. Используется в вагоно- и мостостроении.

Свойства природнолегированной стали

Сталь	$\sigma_{\text{в}}$		$\sigma_{\text{т}}$	$\delta, \%$	$\alpha_{\text{н}}, \text{кгс} \cdot \text{м}/\text{см}^2$	
	$\text{кгс}/\text{мм}^2$				$-40^\circ \text{C}$	$-70^\circ \text{C}$
Горячекатаная	50	35	21	3	3	
Термообработанная (закалка и отпуск)	60	50	17	4	3	

Хим. состав П. с. регламентирован ГОСТом 5058—65.

Лит.: Лейкин И. М., Литвиненко Д. А., Рудченко А. В. Производство и свойства низколегированных сталей. М., 1972. Н. Н. Ивнянов.

**ПРИРОДНОЛЕГИРОВАННЫЙ ЧУГУН** — чугу́н, легированный элементами, содержащимися в железной руде преим. в виде природных окислов. Используется со времени открытия (1929) залежей железохромоникелевых руд на Южном Урале. Отличается от легированного чугуна перлитной (см. *Перлит* в металловедении) структурой без структурно-свободных карбидов в крупных сечениях и удовлетворительной обрабатываемостью при повышенной твердости, а в произ-ве природно-легированной стали — экономией легирующих элементов и повышением чистоты (вследствие уменьшения количества окислов). Характеризуется значительными износостойкостью, жаропрочностью и антифрикционными св-вами. Различают П. н. обычный (марки ЛК-ХН) и рафинированный (марки ЛХЧР); хромоникелевый, титановый (марки БТЛ), титаномедистый (марки БТМЛ) и ванадиевый. Хромоникелевый чугун выплавляют шести марок (от ЛК-1-ХН до

Таблица 1. Содержание легирующих элементов в природнолегированных хромоникелевых чугунах

Тип чугуна	Содержание элементов, %	
	Cr	Ni + Co + Mo, не менее
22-10	2,21—3,20	1,0
12-10	1,21—2,20	1,0
12-4	1,21—2,20	0,4
4-4	0,40—1,20	0,4

Таблица 2. Химический состав природнолегированных титановых и титаномедистых чугунов

Марка чугуна	Содержание элементов, %									
	Si	Mn	P	S, не более		Cu			Cr, не более	Ti
		не более	Категория	Степень легирования						
				I	II	1	2	3		
От БТЛ-3 до БТЛ-7	0,81—2,80	0,9	0,5	0,02	0,03	—	—	—	0,8	0,3—1,2
От БТМЛ-3 до БТМЛ-7	0,81—2,80	0,9	0,5	0,02	0,03	1,0—2,0	2,01—2,5	2,51—3,0	0,8	0,3—1,2

ЛК-6-ХН). Содержание кремния и углерода в нем соответствует содержанию этих элементов в литейном чугуне марок от ЛК1 до ЛК6. По содержанию марганца, фосфора и серы чугуны подразделяют соответственно на группы (I, II, III), классы (В, Г) и категории (I, II, III, IV, V). В зависимости от содержания легирующих элементов хромоникелевый чугун относится к одному из четырех типов: 22-10, 12-10, 12-4 и 4-4 (табл. 1). Первое число обозначает миним. количество хрома, второе — суммарное содержание никеля, кобальта и молибдена. Рафинированный хромоникелевый чугун марки ЛХЧР-1 содержит 2,2—2,9% С, до 1,25% Si, до 0,6% Mn, до 0,5% P, до 0,06% S, 0,3—0,75% Cr и не менее 1,0% Ni + Co + Mo. Титановый и титаномедистый чугуны выплавляют пяти марок (табл. 2). Состав ванадиевого чугуна: 4,2—5,0% С, 0,20—0,60% Si, 0,20—0,70% Mn, 0,40—0,80% V, 0,20—0,40 Ti, 0,20—0,80% Cr, не более 0,06% S и P (каждого). П. ч. выплавляют в доменных печах, руководствуясь спец. технологией. Так, титаномедистый чугун является сопутствующим продуктом произ-ва из бокситов и известняка высокоглиноземистого доменного шлака (для получения быстротвердеющего портландцемента). Перегрев чугуна в горне доменной печи способствует приобретению хороших св-в и выделению эвтектического мелкопластинчатого графита. П. ч. поставляют в виде чушек с одним или двумя

пережимами массой до 20 или 25 кг по сертификату, в котором указывается полный хим. состав чугуна. Иногда каждую чушку маркируют несмываемой краской. Из П. ч. отливают поршневые кольца и блоки цилиндров, подшипники и втулки станков, производят природнолегированную сталь. Кроме того, природнолегированный ванадиевый чугун используют для получения ванадия. Хим. состав и марки хромоникелевого, титанового, титаномедистого и ванадиевого П. ч. приведены в ТУ 14—15—3—74, 14—15—4—74, 14—15—8—74.

Лит.: Гольденберг Л. И. Природнолегированный чугун — резерв промышленности. М., 1964; Фофанов А. А. (и др.) Выплавка ванадиевого чугуна на Нижне-Тагильском металлургическом комбинате. М., 1965; Трубян К. Г., Ойкес Г. Н. Металлургия стали. М., 1970. Н. Г. Руденко.

**ПРОБЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ** — материалы, которыми заполняют пробелы между словами, строками и другими частями типографского набора. Рост (высота) П. м. меньше, чем у печатающих элементов (20,3 против 25,1 мм), вследствие чего наносимая на типографскую форму краска не попадает на пробелы, а затем (при печатании) на бумагу. К П. м. относятся: шпации — для заполнения пробелов между словами и буквами в абзацном отступе и др.; квадраты — для заполнения неполных концевых строк при наборе текста и пробельных мест при наборе формул и таблиц; шпоны — для заполнения пробелов между строками; реглеты — для заполнения крупных пробелов между заголовками и текстами, между колонками и т. д.; бабашки — для заполнения крупных пробельных участков; марзаны — для заполнения еще более крупных пробельных

участков, для обкладки типографской формы в раме (чугунные). П. м. в процессе печатания не подвергаются натиску печатного цилиндра, потому применяемые для их изготовления металлы и сплавы (табл.) имеют меньшую прочность по сравнению с типографскими сплавами.

Сплавы для П. м. состоят из двойной эвтектики (альфа + дельта) и незначительного количества кристаллов альфа-твердого раствора.

А. К. Трофимчук.

**ПРОБЫРНЫЙ АНАЛИЗ** (нем. *proben* — испытывать, пробовать, от лат. *probo* — испытываю) — анализ процентного содержания (пробы) благородных металлов в различных материалах и изделиях. Один из древнейших видов анализа, возник в Древнем Египте за 2000 лет до н. э. Осуществляется пирометаллургическими (тигельной плавкой, кушелированием, шерберной плавкой) и химическими (гл. обр. опробованием на пробирном камне) методами. Для анализа руд (или продуктов их переработки) применяют тигельную (восстановительную) плавку: однородную шихту из руды (5—200 г), флюсов (напр., *буры*), окиси свинца (глета) и восстановителя (гл. обр. крахмала) плавят при высокой т-ре (1200—1400° С) в пробирном тигле; в процессе плавления свинец, серебро, золото и платиновые металлы восстанавливаются, растворяются в образовавшемся свинце, в результате чего получается свинцовый сплав (веркблей), оседающий на дно тигля. Затем сплав охлаждают в керамической изложнице и очищают от плака. Чтобы отделить свинец от благородных металлов, прибегают к кушелированию — окислительному плавлению сплава (т-ра 900° С) на поверхности капли (пористой чашки из обожженной костяной муки или маг-

**Химический состав и свойства пробельных материалов**

Марка материала	Содержание элементов, %			Температура плавления, °С		НВ
	Pb	Sb	Sn	Начало	Конец	
П <sub>1</sub>	Осыова	17,0—18,0	1,8—2,2	285	300	18—19
П <sub>2</sub>	»	12,0—14,0	—	250	260	16—17

нзита). При высокой т-ре свинец окисляется, образовавшийся глет выштыляется пористой поверхностью капели, а неокисленные благородные металлы концентрируются в серебряном корошке, остающемся в капели (если в руде серебра нет или его мало, в шихту добавляют хлорид серебра). Окончание купелирования сопровождается характерным свечением (бликованием). Свечение очень слабое, если в руде содержатся платиновые металлы. Образовавшийся после купелирования серебряный королек взвешивают на пробирных весах с точностью до 0,01 мг и растворяют (разваривают) в азотной к-те, в к-рой золото и платиновые металлы (за исключением палладия и осмия) не растворяются, образуя остаток («корточку»). Остаток сыплют на перекись натрия, полученный плав выщелачивают сначала водой, а затем соляной к-той. После этого азотнокислый и солянокислый растворы смешивают, вследствие чего серебро осаждается в виде *хлорида*, а в растворе остаются благородные металлы. Купелирование применяют и как самостоятельный метод анализа материалов (напр., сплавов) и изделий. Для анализа анодных сульфидных шламов или изделий из благородных металлов используют шерберную (окислительную) плавку: пробу образца (3—5 г) вместе с зернистым свинцом, стеклом и бурой плавят при высокой т-ре (порядка 1000° С); при этом часть свинца и *сульфиды* неблагородных металлов окисляются, образуя со стеклом и бурой легкоплавкий шлак, а благородные металлы образуют веркблей, к-рый подвергают купелированию. В процессе пирометаллургического анализа происходят потери благородных металлов вследствие перехода их в шлак или поглощения капелью. Чтобы внести соответствующую поправку в результаты анализа, параллельно проводят исследование контрольных проб (чеков). Если необходимо, прибегают к дополнительному анализу шлаков и капелей. Для быстрого анализа ювелирно-бытовые изделия опробовывают на пробирном камне — кремнистом сланце черного или коричневого цвета. С этой целью на нем проводят исследуемым изделием узкую (в несколько миллиметров шири-

ной) полосу, а рядом наносят такую же полосу с помощью эталона — пробирной иглы (ее проба известна). После обработки спец. растворами полоски окрашиваются в шоколадный цвет различных оттенков (в зависимости от содержания благородных металлов), по к-рым и судят о пробе изделия. С помощью П. а. можно определить, напр., до  $2 \cdot 10^{-5}\%$  золота, а некоторыми спец. методами — до  $5 \cdot 10^{-6}\%$ .

Лит.: П л а к с и н И. Н. Опробование и пробирный анализ. М., 1947; М а р е н к о в Б. А. Справочник пробирера. М., 1953; Е м и ш Ф. Аналитическая химия благородных металлов, ч. 1—2. Пер. с англ. М., 1963. П. П. Серeda.

**ПРОВОДНИКИ** — то же, что и *электропроводные материалы*.

**ПРОЗРАЧНОСТЬ** — 1) П р о з р а ч н о с т ь м а т е р и а л о в — свойство материалов пропускать свет, не изменяя направления его распространения. Различают прозрачность материала, характеризующуюся одновременно поглощением и рассеянием в нем света, и прозрачность слоя материала, характеризующуюся, кроме того, отражением на границах слоя. У тонкого однородного слоя из непоглощающего материала прозрачность может зависеть также от интерференции световых пучков, возникающих в результате многократного отражения света на границах слоя. Во всех случаях количественной мерой П. м. служит коэфф. прозрачности  $\tau = I'/I_0$ , где  $I'$  — интенсивность света, прошедшего выходную поверхность (эта интенсивность характеризует поток, не изменившийся в результате рассеяния первоначального направления);  $I_0$  — интенсивность света, падающего на входную поверхность слоя. Слой материала может быть непрозрачным ( $\tau = 0$ ), но в то же время пропускать рассеянный свет (см. *Просвечиваемость*). П. м. зависит от толщины слоя материала, длины световой волны, угла падения и поляризации света. Есть также материалы, прозрачность к-рых зависит от интенсивности проходящего сквозь них света (если она достаточно велика). Прозрачность таких материалов может зависеть и от интенсивности падающего света. Высокой

прозрачностью отличаются *оптические материалы* (кварц, стекло, шпатель лития и др.), из к-рых изготавливают оптич. линзы, световоды, нелинейные элементы (применяющиеся для преобразования света одной частоты в другую, для создания световых затворов, модуляторов света и др.). У них коэфф. прозрачности не должен отличаться от единицы более чем на  $10^{-4}$ . Методы измерения прозрачности зависят от материала, сквозь к-рый проходит свет. Если материал рассеивает свет не очень сильно, значительная часть светового пучка пройдет сквозь него без рассеяния. Именно такая часть пучка и будет содержать информацию об источнике света, не искаженную материалом. Вследствие этого, проходя сквозь оптич. систему, такой пучок может дать изображение источника. П. м. при этом определяется отношением яркостей одного и того же источника, измеренных через рассеивающий материал и без него. Если рассеяние света таково, что им можно пренебречь, но нельзя пренебречь поглощением, прозрачность слоя толщиной  $d$  при пренебрежимо малом отражении на его границах и нормальном падении света определяется соотношением  $\tau = I/I_0 = e^{-k d}$ , где  $I$  и  $I_0$  — интенсивность соответственно прошедшего и падающего световых пучков;  $k$  — коэфф. поглощения. Если же слой оптически однородного непоглощающего материала толщиной  $d$  заключен между двумя плоскопараллельными границами раздела с большим коэфф. отражения, коэфф. прозрачности, зависящий от многократного отражения на границах слоя и от интерференции расщепленных при таких отражениях пучков, определяется соотношением  $\tau = I/I_0 = 1/(1 + F \sin^2 \delta/2)$ , где  $F = 4r/(1 - r)^2$  ( $r$  — коэфф. внутреннего отражения от границы слоя);  $\delta$  — разность фаз между соседними интерферируемыми пучками, определяемая соотношением  $\delta = \frac{4\pi}{\lambda} d n \cos i$  ( $\lambda$  — длина световой волны;  $n$  — показатель преломления материала;  $i$  — угол преломления

света в материале). Так определяемая прозрачность интерференционного слоя является важным параметром различных светоделительных и просветляющих устройств, а также интерференционных светофильтров и нек-рых объемных резонаторов. Количественной мерой прозрачности листового материала может служить также т. п. контрастная прозрачность  $K = r_0 - r_1$ , где  $r_0$  — коэфф. отражения листа, под к-рый подложен белый фон;  $r_1$  — коэфф. отражения того же листа при черной подложке под ним (линии шрифта, чертежа, рисунка). Понятием П. м. часто пользуются не только применительно к пропусканию света, но и к прохождению сквозь слой материала электромагн. излучения вообще, а также корпускулярных потоков или акустических волн. При этом количественные параметры П. м. сохраняют свой смысл.

*Лит.:* Шаронов В. В. Измерение и расчет видимости далеких предметов. М.—Л., 1947; Тиходеев П. М. Световые измерения в светотехнике. М.—Л., 1962; Пузырев С. А. [и др.]. Испытания бумаги и картона. М., 1966; Бобат А. М. [и др.]. Оптические измерения. К., 1967. Н. С. Горбань.

2) Прозрачность минералов — свойство минералов пропускать свет, не изменяя направление его распространения. В минералогии П. м. обычно связывают с пропусканием видимого света. В зависимости от степени П. м. все минералы, наблюдаемые в крупных кристаллах, подразделяют на прозрачные (*кварц, исландский шпат, мусковит* и др.), полупрозрачные (*флогопит, сфалерит, рубин, изумруд, топаз, киноварь* и др.) и непрозрачные (*галенит, пирит, золото, магнетит, графит* и др.). Мн. минералы с темной окраской (*биотит, рутил, гематит, гранаты* и др.) в больших кристаллах или обломках кажутся совершенно непрозрачными, но просвечивают в тонких пластинках или шлифах. П. м. в значительной степени зависит от физ. состояния минерала. Мн. прозрачные минералы в мелко- и тонкозернистых агрегатах (*мрамор, кварцит* и др.) кажутся непрозрачными. Поэтому о степени П. м. того или иного минерала в первом приближении судят по цвету черты на фарфоровой пластинке (блесквите) или по

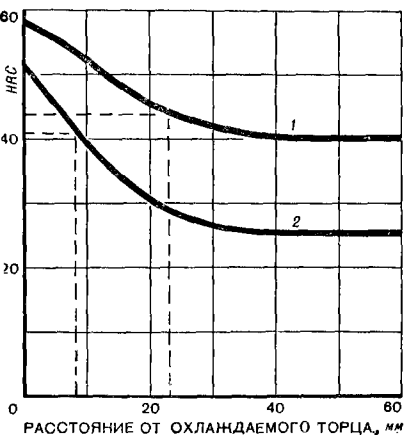
вету их тонкого порошка. У непрозрачных минералов черта металлически-блестящая, черная или весьма темноокрашенная. У минералов, занимающих промежуточное положение (от полупрозрачных до едва просвечивающих), черта окрашена с различной степенью интенсивности. Соответственно у прозрачных минералов черта белая или чрезвычайно слабо окрашена. Уменьшение П. м. связано с наличием в минерале твердых или газовой-жидких включений микроскопических и субмикроскопических размеров, а также микроскопических трещин, плоскостей спайности минералов, относительно крупных дислокаций. В частности, белая (или молочно-белая) окраска некоторых крупнокристаллических индивидов кварца обусловлена тонкодиспергированными включениями газов и жидкостей, способствующих рассеянию света. С физ. точки зрения П. м. определяется поглощающей способностью, количественно выражаемой коэфф.  $k$ , связанным с интенсивностью света, падающего на минерал ( $I_0$ ) и прошедшего через него ( $I_d$ ), ф-лой Ламберта:  $I_d = I_0 e^{-kd}$  ( $d$  — толщина среды). Чем больше коэфф.  $k$ , тем больше поглощающая способность, т. е. тем меньше прозрачность. Коэфф.  $k$  и соответствен-

но степень П. м. зависят от характера взаимодействия электромагн. излучения с системой электронных уровней кристалла. Спектральная зависимость поглощения для каждого минерала определяется зонной структурой, хим. природой видообразующих атомов, примесными и структурными дефектами. Эти факторы обуславливают избирательное поглощение света кристаллами, вследствие чего они прозрачны только в определенной области спектра. Максимум П. м. (пропускания, световой проводимости), располагающейся в данной области, определяет цвет минерала. По этой же причине мн. минералы (напр., сложные сульфиды серебра, свинца и меди), непрозрачные в видимой области спектра, прозрачны в инфракрасных лучах, что позволяет использовать такие минералы (их синтетические аналоги) в некоторых областях науки и техники (полупроводниковые приборы, оптические квантовые генераторы и т. д.).

Лит.: Ветехтин А. Г. Минералогия. М., 1950; Лазаренко Е. К. Курс минералогии. М., 1971.

**ПРОКАЛИВАЕМОСТЬ** А. Н. Платонов. стали приобретать мартенситную структуру на определенную глубину при охлаждении от температуры аустенитизации. Характеризуется переохлаждением аустенита ниже температуры начала мартенситного превращения. По типу подавления структур различают П. бейнитную (подавление бейнитного превращения), перлитную (подавление перлитного превращения) и ферритную (подавление выделения избыточного феррита). Критерием П. чаще всего служит получение структуры в центре сплошного цилиндра, состоящей из мартенсита (50%) и троостита (50%). Есть и другие критерии, основанные на получении в центре цилиндра различных структур и изломов. П. определяет возможность получения требуемых свойств по сечению изделия, его работоспособность, надежность и долговечность. П. зависит от хим. состава, величины зерна и однородности аустенита. В связи с этим температурно-временные условия нагрева выбирают так, чтобы получить

зависимость твердости образца от расстояния от охлаждаемого торца, характеризующая прокаливаемость стали марки 35ХМА: 1 — при верхнем содержании углерода (0,40% С); 2 — при нижнем содержании углерода (0,32% С).



наибольшую П. без явлений перегрева, передержки, охрупчивания, роста зерен и т. п. Влияние легирующих элементов на П. оценивают по изменению стойкости переохлажденного аустенита в перлитной и промежуточной областях, а также по т-ре начала мартенситного превращения. По возрастающему влиянию на П. элементы располагаются в ряд: медь, кремний, никель, ванадий, ниобий, цирконий, титан, хром, вольфрам, молибден, марганец, бериллий, бор. Если легирование многокомпонентное, влияние того или иного элемента усиливается или ослабляется в зависимости от количества и сочетания остальных элементов. П. оказывает существенное влияние на *закаливаемость*. Так, при глубокой П. критическая скорость охлаждения позволяет получить макс. твердость по всему сечению. С понижением П. макс. твердость достигается уменьшением размера изделия или увеличением скорости охлаждения. Для определения П. чаще всего используют метод торцевой закалки, в основу которого положен принцип охлаждения с торца цилиндрического образца. Поскольку скорость охлаждения различна (максимальная на охлаждаемом торце и постепенно понижающаяся к противоположному торцу), твердость по длине образца становится иной с изменением расстояния от охлаждаемого торца (рис. с.257). Метод позволяет рассчитывать критич. диаметр П. (табл.) — наибольший диаметр изделий, при котором в центре еще образуется структура мартенсита. Есть разновидности этого метода (основанные на ускорении или замедлении охлаждения либо использовании массивных образцов), дающие возможность построить классическую кривую распределения твердости по длине образца. Реже применяют метод объемной закалки. П. определяют также по диаграммам превращения переохлажденного аустенита, по коэффициентам-множителям в процессе моделирования термической обработки.

*Лит.:* Козловский И. С. Прокаливаемость стали. М., 1945; Меськин В. С., Копп Л. П. Количественное влияние легирующих элементов на про-

каливаемость стали. «Сталь», 1946, № 9—10; Блантер М. Е. Фазовые превращения при термической обработке стали. М., 1962; Качанов Н. Н. Прокаливаемость стали. М., 1964; Меськин В. С. Основы легирования стали. М., 1964; Винокур В. Б., Пилюшенко В. Л. Прокаливаемость конструкционных сталей. К., 1970. Б. Б. Винокур,

**ПРОМЕТИЙ** [Promethium; по имени древнегреч. мифологического титана Прометея (Προμηθεΐς)], Рm — радиоактивный хим. элемент; ат. н. 61; массовое число наиболее изученного изотопа — 147 (период полураспада 2,7 года); относится к *редкоземельным элементам*. Металл светло-желтого цвета. В соединениях проявляет степень окисления +3. Стабильные изотопы П. в природе не обнаружены. Получены 14 радиоактивных изотопов П. с массовыми числами от 141 до 154, наиболее долгоживущий — изотоп  $^{145}\text{Pm}$  (период полураспада 18 лет). П. выделили (1947) амер. физики Дж. Маринский, Л. Гленден и Ч. Коризэлл из смеси радиоактивных изотопов реакторов, к-рые образовались в ядерном реакторе при делении ядер урана. Кристаллическая решетка П. двойная гексагональная плотноупакованная типа лантана, с периодами  $a = 3,65 \pm 0,01 \text{ \AA}$  и  $c = 11,65 \pm 0,09 \text{ \AA}$ . Плотность 7,26

#### Прокаливаемость легированных сталей

Марка стали	Критический диаметр прокаливаемости, мм	
	Охлаждение в воде	Охлаждение в масле

#### При разн. степени легирования

30X	52/55	10/31
30XH	62/70	18/44
30XP	70/90	42/60
30XГСА	48/88	25/57
30XГТА	28/66	10/40
30XГНМ	35/62	14/36

#### При одинаковой степени легирования

40Г	20/33	6/13
50Г	24/33	7/13
65Г	30/54	11/30

*Примечание:* В числителе приведены данные при минимальном содержании углерода в пределах марочного состава, в знаменателе — при максимальном.



с/см<sup>3</sup>. Оценочные значения:  $t_{пл}$  1035°С и  $t_{кип}$  3200°С. По хим.

св-вам П. — типичный редкоземельный элемент. Взаимодействуя с кислородом, образует окисел  $Pm_2O_3$ . Выделяют П. из осколочного металла, получаемого при работе ядерных реакторов. Выход изотопов  $^{147}Pm$  и  $^{149}Pm$  при делении составляет соответственно 2,6 и 1,3%. На основе изотопа  $^{147}Pm$  созданы миниатюрные атомные батареи с мягким излучением, к-рые используются без спец. защиты. Батареи не чувствительны к изменению т-ры, давления и др. внешних условий. Перспективно их применение в часах, радиоэлектронных и авиационных приборах, судовых аппаратах, космических кораблях и др.

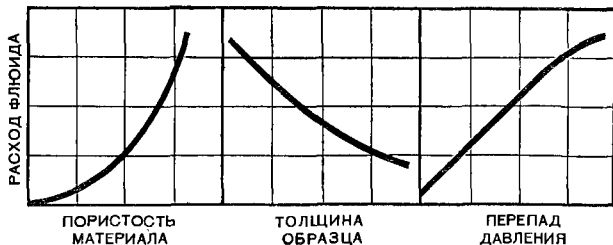
Лит.: Филанд М. А., Семенова Е. И. Свойства редких элементов (Справочник). М., 1964; Гшнейднер К. А. Сплавы редкоземельных металлов. Пер. с англ. М., 1965; Pallmer P. G., Chikalla T. D. The crystal structure of promethium. «Journal of the Less-Common Metals», 1971, v. 24, № 3. Ю. И. Буянов.

## ПРОНИЦАЕМОСТЬ МАТЕРИАЛОВ

— свойство материалов пропускать сквозь себя газы или жидкости. Выражается количеством флюида (газа, жидкости), проходящего в единицу времени сквозь единицу поверхности образца определенной толщины при заданном равномерном перепаде давления. Является осн. физ. характеристикой *пористых материалов* различного назначения. Общепринятая ф-ла для расчета П. м. выведена в предположении, что капилляры, пронизывающие образец материала, параллельны друг другу и расположены перпендикулярно его поверхности. Для газов эта ф-ла при малых перепадах давлений имеет вид

$$V = k \cdot \frac{\tau}{\mu} \cdot \frac{s}{h} \cdot \Delta p,$$

где  $V$  — расход газа в единицу времени сквозь единицу поверхности материала;  $k$  — абс. коэфф. проницаемости, зависящий от количества и размеров *пор* в материале;  $\tau$  — продолжительность течения газа;  $\mu$  — вязкость газа;  $s$  — площадь поверхности образца;  $h$  — толщина образца;  $\Delta p$  — перепад давления, при к-ром определяют расход проходящего газа. Проницаемость часто получает наименование, соответствующее газу или жидкости, проходящим сквозь материал (напр., воздухопроницаемость, водопроницаемость). В этом случае из ф-лы для расчета проницаемости исключают величину вязкости. Зависимости, полученные анализом размерностей, свидетельствуют о том, что при ламинарном режиме течения расход газа или жидкости зависит от их вязкости, а при турбулентном режиме — от плотности. При ламинарном потоке проницаемость газов подчиняется линейному закону течения Дарси. П. м. изменяется в широких пределах (от нескольких дарси до нескольких миллиардов). Она возрастает с увеличением пористости (рис. ), колич. пор, их размеров, числа сквозных пор по сравнению с числом не сквозных пор при неизменной общей пористости, с уменьшением толщины образца материалов (см. рис.), увеличением проницаемой поверхности, перепада давления (см. рис.) и с уменьшением вязкости флюида. При неизменной структуре П. м. уменьшается с повышением т-ры вследствие повышения вязкости газа. Если сквозь материал проходит жидкость, ее расход часто изменяется с течением времени, несмотря на постоянное давление. Вследствие этого материал, как правило, характе-



Зависимость расхода флюида (при определении проницаемости материала) от пористости материала, толщины образца и перепада давления.

ризуют коэфф. воздухопроницаемости, являющимся неизменной величиной, или абс. коэфф. проницаемости по любому газу. Коэфф. проницаемости материала рассчитывают, исходя из количества газа, проходящего сквозь образец известных размеров и определяемого экспериментально. После определения расхода при нескольких перепадах давления, зная площадь поверхности и толщину образца, рассчитывают коэфф. газопроницаемости. За пределами применимости линейного закона Дарси экспериментальные данные обрабатывают, используя ур-ние

$$dp/dh = \mu v/k_\mu + \rho v^2/k_\rho,$$

где  $dp/dh$  — градиент давления;  $\mu$  — вязкость жидкости (газа);  $v = V/st$  — скорость течения флюида;  $k_\mu$  — коэфф. проницаемости вязкой жидкости (газа);  $\rho$  — плотность жидкости (газа);  $k_\rho$  — коэфф. проницаемости несжимаемой жидкости (газа). Коэфф.  $k_\mu$  отвечает проницаемости по закону Дарси. По экспериментальным данным (расходу и перепаду давления) строят зависимость  $f(V_0) = (p_1^2 - p_2^2)/2p_0V_0h$ , где  $p_1$  и  $p_2$  — давления на торцевых стенках образца;  $V_0$  — объемный расход газа, приведенный к нормальному давлению  $p_0$ ;  $h$  — толщина образца. Эта зависимость является уравнением прямой  $a + bV_0$ , где  $a$  — отрезок оси ординат, отсекаемый прямой;  $b$  — тангенс угла наклона прямой к оси абсцисс. По величинам  $a$  и  $b$  рассчитывают постоянные  $k_\mu$  и  $k_\rho$ , используя соотношения  $k_\mu = \mu/sa$  и  $k_\rho = \rho_0/s^2b$ . Плотность  $\rho_0$  выражается безразмерной величиной, взятой по отношению к плотности воды.

Лит.: Беркман А. С., Мельников И. Г. Пористая проницаемая керамика. Л., 1969; Шейдеггер А. С. Физика течения жидкостей через пористые среды. Пер. с англ. М., 1960.

А. Г. Косторнов.

**ПРОПИТКА металлами** — выполнение взаимосвязанных пористого материала (тугоплавкой составляющей) жидким металлом или сплавом (легкоплавкой составляющей). Применяется с 40-х гг. 20 в. в

порошковой металлургии с целью получения компактных (с миним. пористостью) материалов и изделий при миним. затратах. Изделия методом П. обычно изготавливают в 3-х стадиях: формирование пористого каркаса (прессование и спекание или спекание свободно насыпанного порошка), собственно пропитка и термическая обработка. Чтобы П. была возможна, необходимо смачивание в системе пропитывающий расплав — тугоплавкая составляющая. Для расчета кинетики П. пористая заготовка уподобляется набору цилиндрических капилляров круглого сечения, в которых течение жидкости под действием капиллярного давления описывается ур-нием Пуазейля. Исследования кинетики П. пористых материалов из порошков различной дисперсности, разной пористости, при разных  $t$ -рах, если отсутствует растворимость пористой заготовки в пропитывающей жидкости или она ограничена, показали параболическую зависимость между продолжительностью П. и глубиной продвижения фронта жидкости в изотермических условиях. С повышением  $t$ -ры скорость пропитки увеличивается по экспоненциальному закону:  $K = A \exp(-E/RT)$ , где  $K = h^2/\tau$  ( $h$  — глубина проникновения фронта жидкости;  $\tau$  — продолжительность пропитки) — константа скорости пропитки;  $A$  — некая постоянная, не зависящая от  $t$ -ры;  $E$  — энергия активации скорости пропитки;  $R$  — газовая постоянная;  $T$  — абс.  $t$ -ра. П. осуществляют либо «капиллярным» способом (часть пористой заготовки погружают в ванну с пропитывающим расплавом), либо полным погружением пористой заготовки в расплав, либо контактным способом (пористую заготовку в контакте с пропитывающим металлом одновременно нагревают до расплавления металла). Технологичность П. определяется характером взаимодействия компонентов в системе материал каркаса — пропитывающий расплав, пористостью заготовки,  $t$ -рой и продолжительностью пропитки. Для пресожжения заготовок и собственно П. используют то же оборудование, что и при изготовлении изделий методом порошковой металлургии. При помощи П. создают материалы с разно-

разными комплексами св-в (совмещающие компоненты металлической и неметаллической природы), а также *псевдосплавы* (компоненты к-рых не образуют между собой ни жидких, ни твердых растворов), содержащие до 70 об. % легкоплавкой составляющей. П. обеспечивает более равномерное распределение примесей в объеме заготовки, чем при твердо- и жидкофазном спекании; улучшает физ.-мех. характеристики в результате как устранения источников *концентрации напряжений* (трещин, надрезов, пор), так и заполнения пор пластичной составляющей; позволяет совмещать *сварку* и пропитку прессованных заготовок без предварительного спекания; дает возможность избежать остаточной открытой пористости и решает проблему вакуумно-плотных материалов (напр., на железонемедной основе). После П. возможны различные виды дополнительной обработки, напр. термообработка в соляной ванне, поверхностная газовая *закалка*, *индукционный нагрев* с целью местного *упрочнения*, применение обычной технологии нанесения электролитических покрытий. Если необходимо, части крупногабаритного изделия или изделия сложной формы обрабатывают раздельно, соединяя их затем в монолит П. неспеченных заготовок. При этом, как правило, линия раздела металлографически не видна, а прочность соединения не уступает прочности тела изделия. Физ.-мех. св-ва пропитанных материалов и изделий обеспечивают им широкие области применения; в частности, пропиткой изготавливают *конструкционные материалы* и изделия на основе железа, цветных металлов, тугоплавких соединений; материалы электро- и радиотехнического назначения на основе псевдосплавов типа вольфрам — медь, вольфрам — серебро, а также палладий — никель — серебро и никель — серебро, различные *антифрикционные материалы* повышенной несущей способности и т. п.

Лит.: Еременко В. Н., Лесник Н. Д. Исследование кинетики пропитки пористых тел жидкими металлами. В кн.: Поверхностные явления в металлах и сплавах и их роль в процессах порошковой металлургии. К., 1961; Современные проблемы порошковой металлургии. К., 1970; Конструкционные материалы и оборудование. К., 1976. Н. Д. Лесник.

**ПРОСВЕЧИВАЕМОСТЬ**, светопроницаемость — свойство материалов пропускать как прямой, так и рассеянный свет. Количественной мерой П. служит коэфф. просвечиваемости  $\eta = I/I_0$ , где  $I$  — полный световой поток (прямой и рассеянный), выходящий из слоя материала во всех направлениях;  $I_0$  — световой поток, падающий на материал. Если рассеяние света в материале исчезающе мало, коэфф. П. и коэфф. прозрачности равны между собой. С возрастанием рассеяния различие между коэфф. увеличивается. Так, при нулевом значении коэфф. прозрачности коэфф. П. может быть очень большим. Коэфф. прозрачности, напр., порошка окиси магния близок к нулю, а коэфф. П. близок к единице. На зависимость интенсивности рассеянного света от направления угла рассеяния влияет рассеивающая среда, состоящая из оптич. неоднородностей — рассеивающих элементов. Интенсивность рассеянного света в общем случае определяется произведением множителей рассеяния и структуры. Множитель рассеяния определяет рассеивающую способность отдельных элементов, множитель структуры зависит от их пространственного расположения. Если рассеивающие элементы расположены в пространстве или на поверхности хаотически, зависимость интенсивности рассеянного света от направления определяется только множителем рассеяния. Если рассеивающие элементы расположены периодически, возрастает значение множителя структуры, определяющего избирательные направления в пространстве, характеризующиеся большей интенсивностью рассеянного света. Коэфф. П. определяют универсальными методами (с использованием собирающей сферы — полого шара с белой внутренней поверхностью), позволяющими уловить весь свет, прошедший рассеивающую среду. Вначале определяют яркость участка стенки шара, не освещенного участком пучком (в шар через малое отверстие попадает весь свет после рассеивающего слоя), затем яркость того же участка сферы при пропущенном в нее падающем

пучке. Коэфф. П. равен отношению этих яркостей. П. существенно зависит от шероховатости поверхностей. Так, у слоя оптич. стекла толщиной 2 мм с полированной поверхностью (при нормальном падении света)  $\eta = 0,78$ , у слоя той же толщины со шлифованной поверхностью  $\eta = 0,85$ . Просвечиваемость, как параметр, характеризующий качество нек-рых изделий (светорассеивающих систем), используют, напр., в светотехнике.

Лит.: Волькенштейн М. В. Молекулярная оптика. М.—Л., 1951; Ширин К. С. Рассеяние света в мутной среде. М.—Л., 1951; Тиходеев П. М. Световые измерения в светотехнике. М.—Л., 1962. И. С. Горбань.

**ПРОТАКТИНИЙ** (Protactinium; от греч. *πρῶτος* — первый и *ακτινίος*), Ра — радиоактивный хим. элемент; ат. н. 91, ат. м. 231,0359; относится к *актиноидам*. Светло-серый металл. В соединениях проявляет степени окисления от +3 до +5. Из 15 радиоактивных изотопов в природе существуют изотопы  $^{231}\text{Pa}$  и  $^{234}\text{Pa}$ , остальные получены искусственно. Наиболее долгоживущий изотоп  $^{231}\text{Pa}$  (с периодом полураспада 32 480 лет) открыли (1918) нем. физик и радиохимик О. Ган и австр. физик Л. Майтнер, а также (одновременно) англ. ученые Ф. Содди и Дж. Кранстон при переработке урановых руд. Содержание П. в земной коре  $1 \cdot 10^{-10}\%$ . П. существует в двух модификациях: низкотемпературной тетрагональной, устойчивой до т-ры  $1170^\circ\text{C}$ , и высокотемпературной кубической объемноцентрированной. Плотность (т-ра  $20^\circ\text{C}$ )  $15,37 \text{ г/см}^3$ ;  $t_{\text{пл}}$   $1575 \pm 20^\circ\text{C}$ . Ниже т-ры 2 К обладает *сверхпроводимостью*. По твердости близок к урану. На воздухе покрывается окисной пленкой. Число соединений с установленным составом невелико, среди них пяти- и двуокись, пента- и тетрагалогениды, оксигалогениды, фторпротактинаты, сульфопротактинаты, оксалаты, карбид, нитрид и др. В водных растворах пятивалентный П. склонен к комплексообразованию, гидролизу и полимеризации. Изотоп  $^{231}\text{Pa}$  очень токсичен. Предельно допустимая его концентрация в воздухе  $4 \cdot 10^{-8} \text{ мг/м}^3$ .

Работы с весовыми количествами изотопа  $^{231}\text{Pa}$  осуществляют в герметических боксах со спец. фильтрационной системой. П. получают преим. из отходов эфирной очистки урановых концентратов. Методы выделения П. представляют собой различные комбинации соосадительных, экстракционных и ионообменных операций, разрабатываемых для каждого сырья и с учетом его состава. Применение П. ограничено.

Лит.: Пальшин Е. С., Мясоедов Б. Ф., Давыдов А. В. Аналитическая химия протактиния. М., 1968; *Physico-chimie du protactinium*. Paris, 1966.

Р. А. Дзячкова, В. И. Спицын.

**ПРОЧНОСТЬ** — свойство материалов сопротивляться разрушению или пластическому деформированию под действием внешних нагрузок. П. изделий зависит как от состояния материала, обусловленного, напр., *термической обработкой*, так и от их формы и размеров. Вследствие этого различают прочность собственно материала и *конструкционную прочность*. П. как образцов материала, так и элементов конструкций зависит от характера нагрузки (кратковременной, длительной, повторно-переменной, ударной, комбинированной), т-ры, среды, чистоты мех. обработки, а также от вида напряженного состояния (растяжения, сжатия, сдвига, кручения, изгиба или совместного влияния нескольких воздействий, т. е. сложного напряженного состояния). Осн. характеристикой П. является кратковременная прочность. Мерой ее является предел прочности — макс. напряжение, при к-ром материал разрушается под действием статической (медленно нарастающей в течение нескольких минут) растягивающей нагрузки. Этот предел определяют испытанием на растяжение стандартных образцов материала (см. *Испытания материалов механические*). При комнатной т-ре предел прочности на растяжение *углеродистых сталей* типа Ст.3 составляет  $38 \text{ кгс/мм}^2$ , типа Ст.45 —  $61 \div 75$ , *легированных сталей* типа 40ХН —  $100 \div 145$ , *серых чугунов* — 12, *чугуна с шаровидным графитом* —  $45 \div 50$ , *алюминия сплавов* типа АМг6 — 32, *латуни* типа Л68 — 32, *бронзы* БрА5 — 28, *титана сплавов* типа ВТ1 — 61, *стекла* —  $3 \div 9 \text{ кгс/мм}^2$ . П. хрупких материалов типа бетона,

термических пород, *ситаллов* и т. п. характеризуют пределом прочности на сжатие, получаемым испытанием образцов преим. кубической формы  $50 \times 50 \times 50$  мм. Предел прочности на сжатие бетона  $0,5 \div 4,8$  кгс/мм<sup>2</sup>, гранита 0,3, стекла 50—200 кгс/мм<sup>2</sup>. Кроме кратковременной, различают *длительную прочность*, *усталостную прочность* (см. *Усталость материалов*) и *динамическую прочность*. Большое значение имеет теоретическая прочность — прочность, найденная расчетным путем, исходя из рассмотрения взаимодействия атомов в кристаллической решетке материала. Значение теоретической П., полученное методами физики твердого тела, по к-рым рассматривают материал идеализированной структуры, оказывается всегда значительно больше (часто на порядки) действительной П., получаемой экспериментально. Это расхождение уровней действительной и теоретической П. обуславливается неоднородностью реальных материалов из-за наличия примесей и различного рода физико-хим. несовершенств. Разрушение материала может происходить путем отрыва (хрупкое) или среза (вязкое). При расчете на П. того или иного элемента конструкции, находящегося в сложном напряженном состоянии, основываются на том или ином критерии предельного напряженно-деформированного состояния (критерий П.), исходя из гипотезы о преимущественном влиянии на П. того или иного фактора. В этом случае предполагают, что переход в предельное состояние при любом напряженном состоянии наступает только тогда, когда совокупность напряжений, характеризующихся нек-рым приведенным напряжением, достигает нек-рого предельного значения. Это предельное состояние определяют простыми опытами на растяжение, иногда на кручение. Выбранная так гипотеза наз. мех. теорией прочности. Осн. теории П.: теория макс. нормальных напряжений (Галилея), согласно к-рой опасное состояние определяется величиной наибольшего норм. напряжения в конструкции; теория макс. относительных удлинений (Сен-Венана), согласно к-рой опасное состояние определяется наибольшей

относительной деформацией; теория макс. касательных напряжений (Кулона); теория Губера — Мизеса — Генки, по к-рой опасное состояние конструкции наступает при достижении определенного уровня удельной упругой энергии в материале, идущей на изменение формы. Первые две из этих теорий используют при расчете на П. конструкций из хрупких материалов, а третья и четвертая — из пластичных. Одной из распространенных является также теория Кулона — Мора, к-рую формально можно рассматривать как обобщение теории Кулона, позволяющей учитывать различие в сопротивлении материалов действию растяжения и сжатия. Из более поздних чаще всего используют теорию Н. Н. Давиденкова — Я. Б. Фридмана, основанную на использовании диаграмм мех. состояния, к-рые позволяют учитывать вид напряженного состояния по характеристикам сопротивления отрыву или срезу. Условия перехода материала в предельное состояние в трехмерном пространстве главных напряжений изображают в виде предельных поверхностей. Так, предельные поверхности, соответствующие первой, третьей и четвертой теориям П., являются соответственно кубом, правильной шестигранной призмой с осью, равноаклонной к направлениям главных напряжений, и цилиндром, описанным вокруг такой призмы. Несколько теорий П. основаны на выборе такой формы предельной поверхности, при к-рой можно наиболее полно учесть особенности сопротивления данного класса материалов в условиях сложного напряженного состояния. Так, в теории Ю. И. Ягня предельная поверхность описывается многочленом второй степени, симметричным по отношению ко всем трем напряжениям. В обобщенной теории А. А. Лебедева предельные поверхности в зависимости от величины отношения пределов П. при растяжении и сжатии располагаются в области между цилиндром и параллелепипедом, соответствующим четвертой и первой теориям прочности. Эта теория учитывает сдвиговые деформации, а также влия-

ние дефектности материала, отражающей статистический аспект прочности. Результаты расчета по обобщенной теории хорошо согласуются с данными испытаний различных классов материалов в широком диапазоне температур.

Лит.: Пономарев С. Д. [и др.]. Расчеты на прочность в машиностроении, т. 1. М., 1956; Справочник машиностроителя, т. 3. М., 1962; Беляев Н. М. Сопротивление материалов. М., 1965; Прочность. Устойчивость. Колебания. Справочник, т. 1. М., 1968; Писаренко Г. С., Яковлев А. П., Матвеев В. В. Справочник по сопротивлению материалов. К., 1975; Писаренко Г. С., Лебедев А. А. Деформирование и прочность материалов при сложном напряженном состоянии. К., 1976; Тимошенко С. П. Сопротивление материалов. т. 1. Пер. с англ. М., 1965. Г. С. Писаренко.

**ПСЕВДОМОРФИЗМ** (от греч. ψεύδος — ложь, обман и морфэ — вид, форма) — свойство минералов приобретать в результате химических и физических превращений форму других минеральных видов или органических остатков. П. обусловлен топахимическими реакциями, вследствие чего новые минеральные виды фиксируются лишь в пределах объема и формы минерала, подчиняясь правилу равных объемов Линдгрена. П. способствует образованию псевдоморфоз — минералов, возникающих за счет др. минеральных видов и унаследующих их форму в результате замещения, *перекристаллизации* или заполнения пустоты, появившейся вследствие растворения прежнего минерала. Образование псевдоморфоз зависит от физико-хим. условий процесса (давления, т-ры, окислительно-восстановительного потенциала среды) и характера преобразования кристаллической структуры замещенного и новообразованного минерала. Различают псевдоморфозы синхронные и асинхронные. В синхронных псевдоморфозах первичный минерал изменяется одновременно (синхронно) с образованием новых минеральных фаз. В асинхронных псевдоморфозах этот минерал растворяется полностью, и возникающая пустота может позднее заполниться новообразованными минералами в результате др. процессов минералообразования. Псевдоморфозы бывают

простые (на месте первичного образуются только один минерал) и сложные (на месте первичного минерала возникает агрегат из нескольких минералов). В зависимости от происхождения различают псевдоморфозы превращения (или изменения), вытеснения (или замещения), заполнения и облекания. В псевдоморфозах превращения сохраняется хим. связь между новым минералом и первичным. Состав таких псевдоморфоз по сравнению с составом первичного минерала может изменяться различным — от незначительного (метамиктизация, псевдоморфозы *амфибола* по *пироксену*, *лимонита* по *сидериту*) и до полного выноса вещества с образованием нового минерала (псевдоморфозы *кварца* по *пириту*). Частный случай псевдоморфоз превращения — параморфозы и полиитины, образование к-рых связано с полиморфными превращениями (см. *Полиморфизм*), когда при неизменном составе изменяется только тип кристаллической решетки или отмечается трансляция фрагментов структуры (напр., параморфозы: *пирита* по *марказиту*, *рутила* по *анатазу*; полиитины: *каолинит* — *диксит* — *накрит*). Псевдоморфозы вытеснения образуются в результате чисто хим. реакций взаимодействия растворов с минералом. Широко развиты при метасоматических процессах. Характеризуются отсутствием видимой связи между хим. составом нового и первичного минералов (напр., псевдоморфозы *магнетита* по *асбесту*, *пирита* по *кварцу*, *халцедона* по *дереву*). В зависимости от степени сохранения первичного минерала различают псевдоморфозы неполного и полного вытеснения. Псевдоморфозы заполнения возникают в результате заполнения минеральным веществом пустот, оставшихся на месте выщелачивания какого-либо минерала (напр., псевдоморфозы *кальцита* по *галиту*, *глины* по *галиту*). В псевдоморфозах облекания один минерал в виде корок или оболочек покрывает кристаллы другого минерала (напр., *кварц* инкрустирует таблитчатые кристаллы *сидерита*, затем *сидерит* целиком выщелачивается, остаются пустоты, стенки к-рых выстланы *кварцем*). Псевдоморфозы наблюдаются во всех минералах, но наиболее характерны для

кислов, карбонатов и сульфатов. С их помощью выясняют генезис минеральных образований, устанавливая из существовавшие ранее условия и характер хим. реакций. Если изучается зона окисления, псевдоморфозы дают возможность получать информацию о минеральном составе руд в более глубоких горизонтах.

Лит.: Лазаренко Е. К. Курс минералогии. М., 1971; Григорьев Д. П., Жабин А. Г. Онтогенез минералов. М., 1975.

О. И. Матковский, А. А. Ясинская.

**ПСЕВДОСПЛАВЫ** (от греч. ψεύδος — ложь, обман) — сплавы, состоящие из не взаимодействующих металлических фаз. Патент на первый из таких сплавов (системы вольфрам — медь — углерод) выдан (1917) в Англии. П. (табл.) характеризуются высокими т-рами плавления и испарения, твердостью, дуговой стойкостью и мех. прочностью (присущими вольфраму, молибдену, никелю, тугоплавким соединениям WC, TiC и др.), а также высокими электропроводностью, теплопроводностью и достаточной пластичностью (присущими серебру, меди), обеспечивающими прирабатываемость рабочих поверхностей и стабильное переходное сопротивление. Сочетание этих св-в в П. обуславливается отсутствием взаимодействия металлов в широкой области концентраций и т-р (во избежание ухудшения проводимости). Так, серебро и вольфрам (или молибден) или медь и вольфрам (или молибден) практически не растворимы ни в жидком, ни в твердом состоянии, хотя и вольфрам и молибден смачиваются жидкими серебром и медью. Различают П. с деформируемыми и недеформируемыми упрочняющими

частицами (вольфрама, молибдена, никеля, WC и др.). К деформируемым относятся П. систем серебро — никель и серебро (медь) — вольфрам (молибден). Эти сплавы изготавливают смешиванием металлических порошков или получением смеси соответствующих солей с последующим их восстановлением; прессованием и (или) спеканием в твердой фазе в условиях одновременного или поочередного воздействия т-ры и давления; глубоким деформированием (экструзией, волочением, штампованием и др.), приводящим к образованию волокнистой структуры фазовых составляющих. Наличие металло- и кристаллографической текстур определяет анизотропию свойств сплавов. Так, электропроводность П. в направлении, параллельном направлению прокатки (экструзии, волочения), больше, чем в поперечном. Это обстоятельство учитывают при изготовлении из деформируемых П. спец. контактов, стремясь направить большую ось волокон перпендикулярно рабочей поверхности. Чаще всего используемые П. системы серебро — никель применяют гл. обр. для изготовления контактов средней мощности: в реле, регуляторах напряжений и автоматических предохранителях. Чтобы предотвратить возможность приваривания, повысить стабильность контактного сопротивления, а иногда и придать антифрикционные св-ва, в контакты добавляют дисперсные окислы, сульфиды, твердые металлические смазки и др. К недеформируемым относятся П. сп-

# Химический состав и свойства псевдосплавов

Марка псевдосплава	Содержание элементов, %					D, г/см <sup>3</sup>	1/ρ, м/ом × м <sup>2</sup>	HV
	W	Cu	Ag	Ni	C			
КМК-Б20	Основа	46±3,5	—	1,5—3,5	—	12,1±0,3	13	120—150
КМК-Б21	»	27±3,5	—	1,5—5,0	—	13,8±0,6	11	180—220
КМК-А60	»	—	46±3,5	1,5—3,5	—	13,5±0,3	24	100—140
КМК-А61	»	—	27±3,5	2,2±4,2	—	15,0±0,4	22	170—210
КМК-А30	—	—	70±0,5	Остальное	—	9,6±0,2	33	55—75
КМК-А32	—	—	68±10,5	»	30±0,3	8,7±0,2	22	45—65
КМК-А40	—	—	96±0,5	—	Остальное	8,5±0,2	27	25—45

системы серебро (медь) — WC, а также композиции на основе вольфрама и молибдена с тугоплавкими металлами (> 50 об. %). Их получают прессованием пористых заготовок из чистого тугоплавкого металла (соединения) или его смеси с необходимым количеством легкоплавкого серебра (меди) с последующим пропитыванием заготовок методом наложения пропитывающего брикета или погружения в расплав. Структура таких П., в частности размер зерен, определяется соотношением *поверхностных энергий* на границе фазовых составляющих. Размер зерен и возможность установления кристаллоструктурного соответствия между зернами тугоплавкой составляющей в процессе перегруппировки зерен создают условия для формирования в П., содержащих соединение вольфрама и молибдена (более 50 об. %), тугоплавкого каркаса. Композиции с достаточно прочным каркасом, пронизанным сетью тонких капилляров, заполненных медью или серебром, отличаются электроэрозионной стойкостью и стойкостью к привариванию (особенно если вольфрама или молибдена более 80%). Чтобы улучшить условия отвода тепла при коммутации тока большой мощности и повышенном количестве срабатываний в массивных контактных деталях, дугостойкими П. защищают только рабочие слои. Сплавы системы серебро (медь) — вольфрам используют в тяжело нагруженных высоко- и низковольтных коммутационных аппаратах, выключателях, пускателях, автоматических предохранителях. Помимо высокой электроэрозионной стойкости они обладают *жаропрочностью*, достаточной для использования их в качестве электродов контактных сварочных машин, сопел плазменных горелок. Антифрикционные свойства П. с содержанием тугоплавкой составляющей 50—70 об. % позволяют использовать их в качестве скользящих контактов, в частности для токоподводов сварочных головок. П. системы серебро (медь) — молибден используют для легко- и средненагруженных дуговых контактов. Применение недеформируемых П. несколько ограничено из-

за склонности к окислению. Снижают эту склонность легированием (реением, никелем и др.).

Лит.: Раховский В. И., Левченко Г. В., Теодорович О. К. Разрывные контакты электрических аппаратов. М.—Л., 1966; Еременко В. Н., Найдич Ю. В., Лавренко И. А. Сплавы в присутствии жидкой металлической фазы. К., 1968; Современные композиционные материалы. Пер. с англ. М., 1970. Р. В. Минаков.

**ПСЕВДОЭВТЕКТОИД** (от греч. ψευδος — ложь, обман и *эвтектоид*) — метастабильная структура сплава, образовавшаяся в результате распада переохлажденного *твердого раствора* неэвтектоидного состава. Под микроскопом имеет вид эвтектоида. В двойных сплавах состоит из двух фаз, в тройных сплавах может содержать до трех, в *n*-компонентных — до *n* фаз. Дисперсность П. зависит от переохлаждения твердого раствора: чем оно выше, тем больше дисперсность структуры и тем больше *прочность* сплава при том же хим. и фазовом составе. П. образуется преим. при *патентировании* и скоростной электротермической обработке проволоки из до- и заэвтектоидных сталей. В процессе *отжига* при *t*-ре, близкой эвтектоидной П. разрушается и возникает структура, состоящая из собственно эвтектоида и зерен (кристаллитов) избыточной фазы.

Лит.: Бунин К. П., Баранов А. А. Металлография. М., 1970.

Ю. А. Кочержинский.

**ПУЦЦОЛАНОВЫЙ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТ** — портландцемент, получаемый в результате тонкого измельчения клинкера, гилса и активных минер. добавок — *пуццоланов*. Содержание в П. п. активных минер. добавок (вулканического происхождения) 25—40%, добавок осадочного происхождения 20—30%. Клинкер должен содержать не более 8% трехкальциевого алюмината ( $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ). Марки П. п. — 200, 300 и 400. Начало схватывания П. п. — не ранее 45 мин, конец — не позднее 12 ч от начала затворения. Тонина помола цемента должна быть такой, чтобы при просеивании через сито 008 проходило не менее 85% от массы пробы. Процессы *гидратации* П. п. отличаются специфическими особенностями: известь, выделяющаяся при гидролизе трехкальциевого силиката ( $3\text{CaO} \times \text{SiO}_2$ ), адсорбируется поверхностью активной минер. добавки и



вступает с ней в хим. взаимодействие с образованием низкоосновных гидросиликатов кальция. В результате этого образуется более плотная структура цементного камня. Бетоны и растворы из П. п. обладают повышенной стойкостью в сульфатных и пресных водах, водонепроницаемостью (см. *Водонепроницаемость*), трещиностойкостью, небольшим тепловыделением при твердении. Недостатки П. п.: медленное твердение в начальные сроки, чувствительность к пониженным т-рам, повышенное водосцементное отношение, небольшая морозостойкость. П. п. получают совместным помолом клинкера, высушенной минер. добавки и гипса в многокамерных шаровых мельницах. Возможно произ-во П. п. тщательным смешиванием в сухом виде раздельно измельченных материалов. Качество П. п. повышают, увеличивая эффективность его помола. П. п. используют для произ-ва бетонных и железобетонных подводных и подземных конструкций, подвергающихся действию сульфатных вод, а также приготовления массивного бетона для различных гидротехнических сооружений. Не допускается применение П. п. для произ-ва бетонных и железобетонных конструкций, эксплуатируемых в жарком и сухом климате или подвергающихся систематическому попеременному замораживанию и оттаиванию или увлажнению и высушиванию. Применение П. п. для общестроительных целей экономически нецелесообразно. Св-ва П. п. регламентируются ГОСТом 10178—62.

*Лит.:* Справочник по производству цемента. М., 1963; Б у т т Ю. М. Технология цемента и других вяжущих материалов. М., 1964. А. И. Здоров.

**ПУЦЦОЛАНЫ** (итал. pozzolana, от назв. города Подцуоли (Pozzuoli)) — магматические горные породы, состоящие из слабо сцементированных отложений вулканического пепла. Образование вулканических пеплов связано с извержением вулканов, в момент к-рого происходит полное расщепление лавы. Хим. состав одного из П. (%):  $\text{SiO}_2$  — 51,50;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  — 25,88;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  — 7,16;  $\text{MgO}$  — 2,57;  $\text{CaO}$  — 9,50;  $\text{K}_2\text{O}$  — 3,57. Текстура рыхлая, цвет красный, объемная масса 1,19 г/см<sup>3</sup>. Пуццоланами (технический термин) наз. также минер. добавки, обладающие гидравлически-

ми св-вами. К таким материалам относятся породы вулканического происхождения (пепел, шлаки, *трассы*, *туфы*, *пемзы*, *перлиты*, *обсидианы*), отвечающие по хим. составу липаритовым, трахитовым, андезитовым и лейцититовым магмам, а иногда и осадочные образования (*диатомиты*, *опоки*, *трепел*). Вследствие хим. активности П. применяют, помимо использования в качестве минер. добавок, для получения высококачественных цементов (см. *Пуццолановый портландцемент*).

*Лит.:* М а д а т о в Э. Х. Пирокластические горные породы. Баку, 1962; Д ы б к о в В. Ф. [и др.]. Курс месторождений неметаллических полезных ископаемых. М., 1969. Т. Г. Щербакова.

**ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ** (от греч. *πιέζω* — давя, сжимаю), **п ь е з о э л е к т р и к и** — кристаллические материалы, в которых возникают пьезоэлектрические эффекты. Прямой пьезоэлектр. эффект заключается в возникновении поляризации при мех. воздействии, обратный — в возникновении мех. деформации под действием электр. поля. Впервые как П. м. (в качестве фильтра) применен кварц. Различают П. м. монокристаллические и пьезокерамические. В **м о н о к р и с т а л л и ч е с к и х** П. м. нет центра симметрии (см. *Монокристалл*). Их вырабатывают в виде кристаллов из растворов или расплавов, а также используют природные кристаллы (напр., кварц). Наиболее распространенным монокристаллическим П. м. является кварц, используемый гл. обр. в виде пластин и брусков. Отличительное св-во кварца — малые значения температурного коэфф. частоты (на некоторых срезах достигающие  $0,1 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$  и обеспечивающие высокие стабильность и мех. добротность — до  $5 \cdot 10^4$ ) — позволяет использовать его для стабилизации частот в генераторах и в качестве селективных фильтров (см. также *Кварц*). К одним из известных монокристаллических П. м. относится также сегнетова соль. У ее кристаллов аномально большие значения пьезомодуля ( $d$ ) в интервале т-рот — 18 до + 24° С ( $d_{14}$  достигает наибольшего значения —  $0,8 \cdot 10^{-8} \text{ м/в}$ ). Осн.

недостатки сегнетовой соли — узкий интервал рабочих т-р и обезвоживание кристаллов вследствие потери кристаллизационной воды (влажность ниже 35% при т-ре 25° С). Распространенным пьезокристаллом является дигидрофосфат аммония. Его кристаллы используют в виде пластины преим. для возбуждения сдвиговых и крутильных колебаний и как элементы излучателей гидроакустической аппаратуры. Предельная рабочая т-ра до 100° С. Из других монокристаллических П. м. известны дигидрофосфат калия, дигидроарсенат калия, дигидроарсенат аммония и др. Сегнетову соль и дигидрофосфат аммония заменяют пьезокерамическими материалами, обладающими симметрией  $\infty \cdot m$ . Пьезокерамические П. м. представляют собой поляризованные сегнетокерамич. материалы. В зависимости от хим. состава пром. пьезокерамические материалы подразделяют на типы А, Б и В. К первому типу (типу А) относятся материалы на основе титаната бария  $BaTiO_3$ . У чистого титаната бария (марки ТВ-1) средние (для керамических материалов) пьезосвойства и невысокая т-ра Кюри (табл.). Известен ряд твердых растворов титаната бария — кальция (Ba, Ca)  $TiO_3$ . Одним из оптимальных материалов этого типа является материал марки ТВК-3, содержащий титанат бария, титанат кальция и карбонат кобальта. Добав-

ки карбоната кобальта, снижая т-ру Кюри до 105° С, уменьшают диэлектрические потери в электр. полях большой напряженности. Общий недостаток пьезокерамических материалов на основе титаната бария — низкая т-ра фазового перехода ( $T_K$ ) и, как следствие, низкие рабочие т-ры, что ограничивает область их применения. Ко второму типу пьезокерамических материалов (типу Б) относятся твердые растворы титаната — цирконата свинца (марок ЦТС), получившие широкое распространение. Их рабочие т-ры 180 ÷ 250° С. Увеличение концентрации титаната свинца повышает рабочую т-ру (напр., у материала марки ЦТС-21 до 410° С), но ухудшает пьезосвойства. К третьему типу (типу В) относятся твердые растворы ниобата свинца — бария (пром. марка НБС-1). Пьезокерамические материалы получают по технологиям произ-ва радиокерамических материалов: исходные материалы синтезируют из окислов при т-ре 800—1000° С, после чего готовят пресс-порошок (для полусухого прессования) или шликер (для горячего литья под давлением). Полученные заготовки обжигают при т-ре 1000—1500° С, затем режут и шлифуют алмазными кругами. После изготовления электродов (вжиганием, напылением) образцы поляризуют (выдерживают в постоянном поле напряженностью 1,5—3,0 кВ/мм при т-ре 100 ÷ 200° С), вследствие чего у них появляются пьезоэлектр. св-ва. По назначению пром. пьезокерамические

Свойства пьезоэлектрических (пьезокерамических) материалов

Марка материала	Класс	$\epsilon$	$T_K, ^\circ C$	$k_p$ , не менее	$d \cdot 10^{-10}$ , м/в, не менее		$Q_M$ , не менее	$\rho \cdot 10^3$ , кг/м <sup>3</sup> , не менее
					$d_{31}$	$d_{33}$		
ТВ-1	I	1500 ± 300	120 ± 10	0,2	0,45	1,0	100	5,3
ЦТС-19	I	1525 ± 325	Не менее 290	0,4	1,0	2,0	50	7,0
ТВК-3		1200 ± 200	105 ± 10	0,25	0,4	0,8	300	5,3
НБС-1	II	1600 ± 300	265 ± 20	0,28	0,65	1,65	150	5,6
ЦТС-22	III	800 ± 200	330 ± 10	0,2	0,5	1,0	400	7,0
ЦТС-21	IV	550 ± 150	410 ± 10	0,2	0,27	0,65	100	7,0

Примечание:  $k_p$  — коэффициент электромеханической связи;  $Q_M$  — механическая добротность.

материалы подразделяют на четыре класса: материалы для изготовления высокочувствительных излучателей и приемников различных температурных категорий; материалы для изготовления пьезоэлементов, эксплуатируемых в режиме приема и излучения в условиях воздействия сильных электр. и мех. полей; материалы для изготовления пьезоэлементов с повышенной стабильностью частотных ха-

рактеристик в заданном интервале  $t$ -р; материалы с высокими рабочими  $t$ -рами (выше  $250^{\circ}\text{C}$ ).

Лит.: Плужников В. М., Семенов В. С. Пьезокерамические твердые схемы. М., 1971; Глоzman И. А. Пьезокерамика. М., 1972; Кэди У. Пьезоэлектричество и его практические применения. Пер. с англ. М., 1949.

В. С. Харитонов.

# Р

## РАДИАЦИОННАЯ СТОЙКОСТЬ —

свойство материала противостоять воздействию интенсивных потоков радиоактивного излучения, изменяющего его структуру и свойства. В процессе радиоактивного воздействия в глубь материала проникают высокоэнергетичные частицы (нейтроны, гамма-кванты, электроны, позитроны, протоны, альфа-частицы, осколки деления и т. д.), сталкивающиеся с его атомами, ионами, ядрами или электронами. Легкие частицы (гамма-кванты, электроны, позитроны) с энергией не менее  $1\text{ Мэв}$  не только ионизируют атомы, но и выбивают их из узлов решеток, создавая *вакансии* и междоузельный атом. Тяжелые частицы (напр., нейтроны, протоны) передают атомам решетки значительно большую энергию, вызывая каскады атомных столкновений и смещений. В результате в решетке наряду с точечными дефектами возникают двойные, тройные и более крупные скопления вакансий и междоузельных атомов (кластеры), обедненные зоны, области разупорядочения, петли *дислокаций* и т. д. В сплавах и хим. соединениях важную роль играют замещающие столкновения. В *электроизоляционных материалах* и *полупроводниковых материалах* существенно изменяется электронная структура: образуются центры окраски, дополнительные уровни в зоне проводимости. В молекулярных кристаллах разрываются межатомные

связи, что сопровождается деструкцией материала или сшиванием молекул. Взаимодействие нейтронов с атомами материала приводит также к радиоационно-химическим превращениям элементов и возникновению ядер отдачи. Проникающая способность нейтральных частиц (нейтронов, гамма-квантов) высока, вследствие чего они вызывают объемное повреждение материала. Длина же свободного пробега заряженных частиц (электронов, позитронов, протонов и т. д.) мала, поэтому они повреждают лишь поверхностный слой (если нет внутреннего самооблучения материала заряженными частицами, возникающими в результате радиоационно-химических превращений). Различают мгновенные и остаточные эффекты воздействия излучения на материал. Мгновенные эффекты наблюдаются лишь в процессе облучения, остаточные накапливаются во время облучения и сохраняются после него. Остаточные повреждения атомной и электронной структуры материала наз. *радиационными дефектами*. Типичными радиационными являются точечные дефекты (междоузельные атомы, вакансии, замещенные и примесные атомы, центры окраски, локальные уровни проводимости) и дефекты комплексные (разнообразные скопления точечных дефектов, дислокационные петли и др.). По мере накопления радиационные дефекты взаимодействуют друг с другом и с

исходными дефектами решетки. В результате происходят процессы ассоциации, аннигиляции и преобразования дефектов. Радиационные дефекты — термодинамически неравновесные нарушения кристаллического строения, к-рые с увеличением т-ры заживают (отжигаются). Вследствие этого скорость накопления дефектов при облучении зависит не только от вида и энергетического спектра падающих частиц или плотности потока, но и от т-ры облучаемого материала. Мгновенные и остаточные нарушения в атомно-электронной структуре приводят к изменению физ., мех., а иногда и хим. св-в материала. При облучении обычно увеличиваются межплоскостные расстояния в кристаллах, внутренняя энергия, *внутреннее трение, хрупкость, твердость и электрическое сопротивление* металлов, ухудшаются изоляционные св-ва диэлектриков. Действие облучения в значительной степени сказывается на электр. св-вах полупроводников. Облучение существенно изменяет скорость диффузионно-контролируемых процессов, стимулирует разнообразные структурно-фазовые превращения, ускоряя старение (см. *Старение металлов*), переходы порядок—беспорядок, процессы *ползучести* и т. п. К важнейшим радиационным эффектам относятся также газовое и вакансионное распухание ядерных, конструктивных и др. материалов, сопровождающееся существенным изменением размеров, *короблением*, растрескиванием и разрушением изделий. Газовое распухание происходит в результате возникновения в материале газообразных продуктов (при радиационно-химических превращениях элементов) и объединения их в пузырьки. Вакансионное распухание наблюдается при больших интегральных потоках нейтронов и связано с интенсивным ростом *пор* вследствие объединения вакансий. Р. с. имеет важное значение в связи с развитием атомной и космической техники, а также ускорителей различных типов. В активной зоне ядерных реакторов возникают интенсивные потоки ядерных излучений: нейтроны деления с

энергией  $1-10\text{ Мэв}$  и плотностью потока  $10^{12}-10^{15}\text{ нейтрон/см}^2\cdot\text{сек.}$ , гамма-кванты примерно с такими же параметрами, электроны, позитроны, заряженные осколки деления, а также практически не взаимодействующие с материалом нейтрино. Наиболее интенсивному воздействию ядерных излучений всех видов подвергаются сердечники тепловыделяющих элементов, содержащие *ядерное горючее* в виде сплавов или соединений урана и плутония. На остальные материалы активной зоны (конструкционные, замедляющие, поглощающие, отражающие) воздействуют только проникающие излучения — потоки нейтронов и гамма-квантов. В космическом излучении преобладают высокоэнергетичные заряженные частицы (электроны, протоны), повреждающие гл. обр. поверхностный слой материалов, причем наряду с обычным повреждением важное значение в условиях высокого вакуума приобретает выбивание и унос атомов с поверхности космических аппаратов. В ускорителях возникают интенсивные потоки заряженных частиц (электронов, протонов, дейтронов, тритонов, альфа-частиц, ионов практически любых элементов), к-рые, проникая в поверхностный слой материала, создают радиационные дефекты и обуславливают накопление примесных атомов. В зависимости от назначения и условий эксплуатации к материалу предъявляются различные требования, касающиеся радиационной стойкости. Наиболее общим является требование размерной стабильности и сохранения целостности, т. е. стойкости к макроструктурным изменениям. Прежде всего это относится к ядерному горючему из-за склонности к распуханию вследствие накопления газообразных продуктов деления (ксенона, радона). В понятие Р. с. ядерного горючего входит также сохранение достаточного уровня *теплопроводности* и отсутствия радиационностимулированного взаимодействия с теплоносителем (при непосредственном контакте). Р. с. *конструктивных материалов* (напр., оболочек тепловыделяющих элементов), изготавливаемых из *нержавеющих сталей* и др. металлических сплавов, определяется стабильностью мех. св-в: кратковременной и *длительной*

прочности, пластичности, сопротивляемости ползучести при высоких  $t$ -рах. Для материалов замедлителя и отражателя нейтронов (графита, окиси бериллия), кроме размерной стабильности и сохранения целостности, существенны изменение теплопроводности и уровень запасаемой энергии в виде статических искажений кристаллической решетки (в графите энергия может достигать 500 кал/г, вызывая самопроизвольный разогрев материала). Если для замедления нейтронов применяют *гидриды*, то в понятие Р. с. входит также содержание водорода. Р. с. материалов, регулирующих уровень цепной реакции и содержащих бор в качестве поглотителя нейтронов, определяется стойкостью к набуханию и разрушению при накоплении в них радиогенных продуктов гелия и лития. Материалы пар трения должны отличаться стойкими к воздействию радиации антифрикционными свойствами. Испытание материала на Р. с. (табл.) состоит в определении степени изменения того или иного св-ва (или комплекса св-в) при заданных условиях облучения: виде и энергетическом спектре частиц, интенсивности потока (мощности дозы), интегральном потоке частиц (дозе облу-

чения, поглощенной энергии),  $t$ -ре облучаемого материала, особенностях окружающей среды. Р. с. рассматривают либо как сравнительную характеристику поведения различных материалов в одинаковых условиях облучения, либо как предельную дозу, соответствующую допустимому уровню изменения св-в материала по условиям его эксплуатации. См. также *Радиационностойкие материалы*.

Лит.: Будылин Б. В., Воробьев А. А. Действие излучений на ионные структуры. М., 1962; Вавилов В. С. Действие излучений на полупроводники. М., 1963; Конобеевский С. Т. Действие облучения на материалы (Введение в радиационное материаловедение). М., 1967; Троицкий О. А., Штейнберг В. Г. Радиационная физика прочности металлических кристаллов. М., 1969; Радиационная стойкость материалов. Справочник. М., 1973; Келли Б. Радиационное повреждение твердых тел. Пер. с англ. М., 1970; Томпсон М. Дефекты и радиационные повреждения в металлах. Пер. с англ. М., 1971.

В. В. Огородников.

**РАДИАЦИОННОСТОЙКИЕ МАТЕРИАЛЫ** — материалы, отличающиеся повышенной *радиационной стойкостью*. Применяются с 40-х гг. 20 в. Среди различных твердых материалов

Радиационная стойкость материалов

Материал	Интегральный поток быстрых нейтронов, нейтрон/см <sup>2</sup> × сек	Результат воздействия облучения
Германий	10 <sup>14</sup>	Изменяются полупроводниковые свойства
Стекло	10 <sup>11</sup>	Окрашивается
Металлы	10 <sup>18</sup> —10 <sup>19</sup>	Заметно возрастает предел текучести
Углеродистая сталь	10 <sup>18</sup> —10 <sup>19</sup>	Уменьшается ударная вязкость образцов с надрезом
Керамические материалы	10 <sup>20</sup>	Уменьшаются теплопроводность, плотность; появляются признаки аморфизации структуры
Углеродистая сталь	10 <sup>20</sup>	Значительно снижается пластичность, уменьшается предел текучести, увеличивается температура перехода от вязкого разрушения к хрупкому
Нержавеющая сталь	10 <sup>20</sup> —10 <sup>21</sup>	Трехкратно увеличивается предел текучести
Сплавы алюминия	10 <sup>21</sup>	Уменьшается пластичность без полного окрупчивания
Нержавеющая сталь	10 <sup>21</sup>	То же

Примечания: 1. Интегральный поток нейтронов указан приближенно. 2. Числовые значения свойств изменяются не менее чем на 10%.

наиболее радиационностойкие металлы. Они в меньшей степени, чем др. материалы (при одних и тех же условиях облучения), изменяют свои мех. св-ва, электропроводность, теплопроводность и т. д. Различают Р. м. металлические и неметаллические, стойкие к изменению под воздействием радиоактивного излучения механических, электрических, магнитных, оптических, антифрикционных и др. св-в. Наибольшему радиационному повреждению подвергаются материалы активной зоны ядерных реакторов. Металлическое ядерное горючее склонно к анизотропному расширению и газовому распуханию. Чтобы повысить его радиационную стойкость, прибегают к легированию, напр. молибденом. Высокой стойкостью к распуханию обладает керамическое ядерное горючее. Однако оно отличается высокой хрупкостью и может растрескиваться и разрушаться при накоплении радиационных дефектов и появлении температурных напряжений. Вследствие этого керамическое ядерное горючее используют обычно в виде дисперсных частиц, распределенных в пластичной металлической основе (дисперсное горючее). В металлических конструкционных материалах радиационные дефекты тормозят движение дислокаций, вызывая увеличение предела текучести, уменьшение пластичности, повышение  $t$ -ры перехода в хрупкое состояние. При  $t$ -рах 0,5—0,7  $T_{пл}$  наблюдается радиационное стимулирование диффузионных процессов, приводящее к ускорению ползучести, увеличению структурной неустойчивости сплавов (развитию процессов старения), различных фазовых превращений. Радиационную стойкость конструктивных материалов повышают легированием, регулированием микроструктуры и др. Повышенной радиационной стойкостью обладают некоторые марки нержавеющей стали аустенитного и ферритного классов, дисперсноупрочненные сплавы, изготовленные по спец. технологии, некоторые сплавы хрома, циркония, ванадия и ниобия. Радиационностойкие замедляющие материалы (графит, окись бериллия) получают, уст-

св-в создавием мелкозернистой равновесной структуры. Из водородосодержащих замедлителей наиболее радиационностойкие гидриды титана и циркония. Регулирующие борсодержащие материалы отличаются склонностью к распуханию. Чистый бор и карбид бора характеризуются высокой радиационной стойкостью. Высокая радиационная стойкость у некоторых тугоплавких боридов, особенно у  $TiB_2$ . Дибориды обнаруживают также лучшую способность к удержанию гелия. Регулирующие материалы, не содержащие бор (сплавы и соединения гафния, гадолиния, европия и самария), обладают более высокой радиационной стойкостью, но применяются реже, поскольку стоимость их выше. Из материалов биологической защиты достаточной радиационной стойкостью при потоках  $\sim 10^{10}$  нейтрон/см<sup>2</sup>·сек отличаются бетоны (стационарные защиты) и гидриды (транспортные защиты). Св-ва кремниевых и германиевых приборов, используемых в условиях облучения, ухудшаются гл. обр. из-за изменения времени жизни носителей тока в полупроводнике. Полупроводниковые материалы с меньшим удельным электрическим сопротивлением обладают высокой радиационной стойкостью. У неорганических изоляционных материалов значительно более высокая радиационная стойкость, чем у органических (пластмасс, каучука, резины, тканей и т. д.). Радиационная стойкость диэлектриков ( $Al_2O_3$ ,  $MgO$ ,  $SiO_2$  и т. д.) возрастает с увеличением ширины запрещенной зоны. Наиболее высокой радиационной стойкостью характеризуются  $Al_2O_3$  и  $MgO$ . Под действием облучения окрашиваются стекла (см. Дозиметрическое стекло), увеличивается их оптическая плотность. Для увеличения радиационной стойкости в стекла добавляют (1—2%) двуокись церия. Облучение влияет также на магнитные свойства материалов. Большей стойкостью к облучению обладают металлические магнитные материалы. В керамических материалах существенное значение имеют радиационностимулируемые полиморфные превращения. Проблема радиационной стойкости смазочных и антифрикционных ма-

териалов возникает в тех случаях, когда они находятся вблизи активной зоны реакторов, напр. в циркуляционных насосах теплоносителя, загрузочных и обслуживающих механизмах реактора, механизмах управления регулирующими стержнями и в оборудовании для обнаружения неисправных тепловыделяющих элементов. В ракетных аппаратах с ядерным двигателем эти механизмы подвергаются воздействию интенсивных потоков ядерных излучений, поскольку габариты защиты определяются допустимой массой и аэродинамикой. Влияние облучения на антифрикционные свойства подшипников сухого скольжения имеет немонотонный характер и исследовано недостаточно. Представляет интерес явление сверхскольжения, возникающее при облучении некоторых пар трения с сухими смазками типа сульфидов и селенидов. Р. м. используют при строительстве ядерных реакторов, а также в космической и ускорительной технике.

*Лит.*: Ковобеевский С. Т. Действие облучения на материалы. Введение в радиационное материаловедение. М., 1967; Марковский Е. А. [и др.]. Воздействие ядерных излучений на структуру и свойства металлов и сплавов. К., 1968; Радиационная стойкость материалов. Справочник. М., 1973; Копельман Б. М. Материалы для ядерных реакторов. Пер. с англ. М., 1962; Поглощающие материалы для регулирования ядерных реакторов. Пер. с англ. М., 1965; Тугоплавкие металлические материалы для космической техники. Пер. с англ. М., 1966; Влияние облучения на материалы и элементы электронных схем. Пер. с англ. М., 1967.

В. В. Огородников.

**РАДИЙ** (Radium; от лат. *radius* — луч), Ra — радиоактивный хим. элемент II группы периодической системы элементов; ат. н. 88, ат. м. 226,0254. Сребристо-белый металл. В соединениях проявляет степень окисления + 2. Известны 14 природных и искусственных изотопов Р. с массовыми числами 213 и от 218 до 230. Наиболее долгоживущими являются изотопы  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{228}\text{Ra}$ ,  $^{225}\text{Ra}$ ,  $^{223}\text{Ra}$  и  $^{224}\text{Ra}$  с периодами полураспада соответственно 1620 лет; 6,7 года; 14,8; 11,68 и 3,64 суток. Наибольшее практическое значение имеет естественный радиоактивный изотоп  $^{226}\text{Ra}$  — элемент радиоактивного ряда урана, встречающийся во всех урановых минералах и мя. природных водах. Урановая смоляная руда и др.

урановые руды — главные источники получения Р. (на 1 г урана в руде приходится  $3,4 \cdot 10^{-7}$  г радия). Содержание Р. в земной коре  $1 \cdot 10^{-10}\%$ . Существование Р. предсказал (1871) рус. химик Д. И. Менделеев. Соединения Р. впервые выделили (1898) во Франции М. Склодовская-Кюри и П. Кюри при исследовании радиоактивных св-в урана. Металлический радий впервые получили (1910) М. Склодовская-Кюри и франц. химик А. Дебьерн электролизом водного раствора хлорида с ртутным катодом и платиноиридиевым анодом с последующей перегонкой амальгамы Р. под вакуумом в среде водорода. Плотность Р.  $5,0 \text{ г/см}^3$ ;  $t_{\text{пл}} 960^\circ \text{C}$ ;  $t_{\text{кип}} 1140^\circ \text{C}$ . В отличие от бария он обладает слабыми парамагнитными св-вами. Удельная магнитная восприимчивость Р.  $1,05 \cdot 10^{-6}$ . Он более летуч, чем барий. В хим. отношении Р. активный элемент. На воздухе быстро темнеет вследствие образования на поверхности нитрида  $\text{Ra}_3\text{N}_2$ . С водой взаимодействует энергично, превращаясь в растворимую в воде гидроокись  $\text{Ra}(\text{OH})_2$ . Наименее растворимыми солями Р. являются сульфат  $\text{RaSO}_4$  и карбонат  $\text{RaCO}_3$ . Галогениды и нитрат Р. хорошо растворимы. Соли Р. — белого цвета, однако под действием собственного интенсивного излучения постепенно разлагаются, окрашиваясь в желтый цвет. Все соединения Р. способны к автолюминесценции — свечению в темноте вследствие собственного излучения. 1 г радия в результате радиоактивного распада выделяет каждый час 132,26 кал тепла, поэтому т-ра Р. и его солей всегда примерно на  $1,5^\circ \text{C}$  выше т-ры окружающей среды. Для получения Р. к урановой смоляной руде добавляют соединения бария, обрабатывая руду серной к-той. При этом Р. и барий остаются в осадке в виде сульфатов, к-рые переводит в карбонаты длительным кипячением с концентрированным раствором карбоната натрия. Образовавшиеся карбонаты бария и Р. растворяют в концентрированной соляной к-те. Отделение Р. от бария связано с определенными

трудностями, поскольку оба элемента весьма близки по хим. св-вам. Отделяют их гл. обр. *дробной кристаллизацией* или дробным осаждением, при к-рых используют различие в *растворимости* солей этих двух элементов, особенно их *хлоридов*, *хроматов* и *сульфатов*. Каждая ступень выделения солей из раствора приводит к обогащению кристаллов концентрата радием. Для окончательного отделения Р. от бария прибегают к методу ионного обмена. С этой целью раствор концентрата пропускают через колонку, заполненную сульфостирольным катионитом. Элюирование (вымывание) осуществляют раствором уксусно- или лимоннокислого аммония. Барий вымывается из колонки при меньших концентрациях элюента. Р. используют как источник получения радона: 1 г радия выделяет его в сутки около 1 мм<sup>3</sup>. Кроме того, Р. применяют для приготовления радийбериллиевых источников нейтронов. Сульфид цинка ZnS при наличии солей Р. светится, на чем основано применение Р. для изготовления светящихся красок. Иногда Р. используют для *дефектоскопии* литья, сварных швов, для снятия электростатических зарядов.

Лит.: Радиохимия и химия ядерных процессов. Л., 1966; Несмеев А. Н. Радиохимия. М., 1972; Бэгнал К. Химия редких радиоактивных элементов. Пер. с англ. М., 1960.

Ф. Д. Шевченко.

**РАДИОАВТОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ** — то же, что и *автордиографический анализ*.

**РАДИОАКТИВАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ** — то же, что и *активационный анализ*.

**РАДИОАКТИВНОСТЬ** (от лат. radio — излучаю и activus — действенный) — самопроизвольное превращение изотопов хим. элементов, связанное с изменением заряда и массы атомного ядра или с изменением этих свойств одновременно. К радиоактивным относятся изотопы, время жизни к-рых составляет не менее 10<sup>-12</sup> сек. Различают Р. естественную и искусственную. К естественным радиоактивным относятся элементы, находящиеся в природном состоянии в земной коре и образующиеся в результате

взаимодействия элементов атмосферы с космическим излучением. Известно около 300 естественных радиоактивных изотопов 56 хим. элементов. Искусственных радиоактивных изотопов получено около 1700. Важнейшей характеристикой радиоактивных изотопов является скорость радиоактивного распада — постоянная величина, практически не зависящая от того, в каком хим. соединении, агрегатном состоянии или при какой т-ре находится хим. элемент. Количество атомов  $N$  радиоактивного элемента в каждый момент времени  $t$  связано с первоначальным количеством атомов  $N_0$  уравнением  $N = N_0 e^{-\lambda t}$ , где  $\lambda$  — постоянная радиоактивного распада, связанная с периодом полураспада  $\tau_{1/2}$  (временем, за к-рое распадается половина атомов радиоактивного элемента) соотношением  $\tau_{1/2} =$

$\frac{\ln 2}{\lambda}$ . Основные типы радиоактивного распада: альфа-распад, бета-распад и спонтанное деление ядер. **А л ь ф а - р а с п а д**, т. е. выбрасывание ядром двух протонов и двух нейтронов, образующих ядро атома гелия  ${}^4_2\text{He}^{++}$ , приводит к уменьшению порядкового номера распадающегося изотопа на 2 и массового числа на 4. Энергия альфа-частиц, выбрасываемых радиоактивным изотопом, либо одинакова, либо характеризуется небольшим числом дискретных значений. У различных изотопов эта энергия составляет 4—9 Мэв. Альфа-распад свойствен, за редким исключением, лишь тяжелым хим. элементам (с порядковым номером больше 82). Вследствие значительной массы и энергии альфа-частицы оказывают сильное ионизирующее действие на молекулы окружающей среды: одна альфа-частица ионизирует примерно до 2·10<sup>6</sup> молекул. **Б е т а - р а с п а д** — взаимное превращение протонов и нейтронов внутри ядер, сопровождающееся испусканием или поглощением электронов, позитронов, нейтрино или антинейтрино. При бета-распаде массовое число изотопа не изменяется. Разновидности бета-распада: электронный распад, при к-ром порядковый номер изотопа увеличивается на единицу, позитронный распад, при к-ром по-



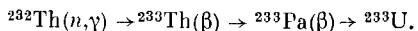
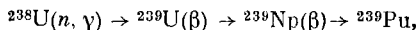
рядовый номер уменьшается на единицу, и электронный захват, при котором один из электронов (чаще всего из ближайшей к ядру *K*-оболочки) захватывается ядром; электронный захват ведет к уменьшению порядкового номера на единицу. Энергия бета-частиц, испускаемых каждым бета-активным изотопом, составляет 18,6 *Кэв* ÷ 16,6 *Мэв*. Средняя энергия бета-частиц какого-либо изотопа весьма близка к 1/3 ее макс. энергии. Ионизирующая способность бета-частиц меньше, чем альфа-частиц, в связи с чем больше длина их свободного пробега в окружающем веществе. Спонтанное деление ядер — распад тяжелого ядра на два или более осколков, представляющих собой атомные ядра изотопов элементов середины периодической системы. Остальные типы радиоактивного распада (протонный, двупротонный, двуейтронный) встречаются реже. Иногда как тип радиоактивного распада рассматривают гамма-излучение, сопровождающее распад всех др. типов, а также встречающееся самостоятельно. При гамма-распаде изменение порядкового номера и массового числа изотопа не происходит. Явление *P.* используют во мн. областях науки и техники. См. *Автографический анализ*, *Активационный анализ*, *Гамма-дефектоскопия*, *Меченых атомов метод* в исследовании материалов, *Радиоактивные материалы*, *Радиодефектоскопия*, *Радиометрический анализ*.

Лит.: Бродский А. И. Химия изотопов. М., 1957; Несмеянов А. Н. Радиохимия. М., 1972; Фисалов Ю. Я. Применение изотопов в химии и химической промышленности. К., 1975.

Ю. Я. Фисалов.

**РАДИОАКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ** — материалы, отличающиеся радиоактивностью. Используются с конца 19 в. Различают *P. м.* природного и искусственного происхождения. Из всех природных и искусственно созданных элементов реакция деления практически осуществлена и реально освоена для  $^{233}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$  и  $^{239}\text{Pu}$  (см. *Ядерное горючее*). Их ядра могут делиться под действием нейтронов, выделяя громадное количество энергии. Уран и торий служат источниками новых делящихся материалов в соответствии с ядерными реакциями, протекающими в ядерном реак-

торе:



Коэфф. воспроизводства таких материалов в реакторах на быстрых нейтронах может достигать 1,4—1,7. К практически используемым природным *P. м.* относятся радий, роль которого как источника альфа-излучения значительно уменьшилась в связи с получением искусственных радиоактивных изотопов, полоний — чистый альфа-излучатель и активный, также применяющийся в качестве альфа-излучателя. Другие природные радиоактивные элементы (протактиний, радон, астат и франций) представляют интерес гл. обр. с научной точки зрения. К радиоактивным изотопам с очень большим периодом полураспада относятся  $^{40}\text{K}$ ,  $^{87}\text{Rb}$ ,  $^{115}\text{In}$ ,  $^{124}\text{Sn}$ ,  $^{138}\text{La}$ ,  $^{147}\text{Sm}$ ,  $^{176}\text{Lu}$  и  $^{187}\text{Re}$ . Эти элементы, в отличие от радия, полония и актиния, слабо радиоактивны, не образуют радиоактивных семейств и после испускания альфа- или бета-частиц переходят в устойчивый изотоп. К *P. м.* искусственного происхождения относятся трансурановые элементы. Из них наибольшее значение имеет плутоний, получающийся в ядерном реакторе при облучении нейтронами ядер  $^{238}\text{U}$ . *P. м.* используют как в чистом виде, так и в виде различных хим. соединений или сплавов. Осн. элементы, используемые для производства атомной энергии ( $^{238}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$ ,  $^{233}\text{U}$ ,  $^{232}\text{Th}$  и  $^{239}\text{Pu}$ ), применяют в виде двойных или тройных сплавов с алюминием, ниобием, цирконием, молибденом и др., которые улучшают механические св-ва сплавов, а также отличаются повышенной *коррозионной стойкостью* и меньшей склонностью к формоизменению изделий при колебаниях *т-ры* и под воздействием облучения. Значительное улучшение св-в достигается вследствие образования *твердых растворов* или *металлидов* (металлиды при небольших концентрациях упрочняют металл в результате *дисперсионного твердения*). Более эффективно действие ядерного реактора при исполь-

зовании в качестве ядерного горючего таких высокотемпературных соединений, как окислы, карбиды и силициды. Так, в реакторе-преобразователе «Ромашка», работающем на принципе прямого преобразования атомной энергии в электрическую, активная зона выполнена из дикарида урана с 90%-ным обогащением по  $^{235}\text{U}$ . К искусственным Р. м. относятся и искусственные радиоактивные изотопы, используемые в чувствительных методах анализа и контроля произ-ва, как средство медицинской диагностики и лечения злокачественных опухолевых заболеваний, а также как средство придания веществам уникальных св-в. Для гамма-дефектоскопии используют более 20 типов источников  $^{60}\text{Co}$  и  $^{192}\text{Ir}$ . Для нейтронизаторов электростатических зарядов используют источники альфа-излучения на основе  $^{239}\text{Pu}$ , а для активационного анализа — ампульные радиоизотопные источники нейтронов и нейтронные генераторы. Радиоактивные изотопы служат основой десятков тысяч радиоизотопных приборов, дающих возможность контролировать и регулировать технологические процессы. Важное значение, особенно в эпоху освоения космоса, имеет использование энергии распада радиоактивных изотопов для создания источников электрической энергии малой мощности. С этой целью применяют  $^{137}\text{Ce}$ ,  $^{238}\text{Pu}$ ,  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{242}\text{Cm}$ . На этой основе созданы, напр., термоэлектрические генераторы типа «Бета». Изотопы получают не только при нейтронном облучении элементов в ядерном реакторе, но и на циклотронах, где выпускают несколько десятков типов изотопов:  $^7\text{Be}$ ,  $^{22}\text{Na}$ ,  $^{57}\text{Co}$ ,  $^{68}\text{Ga}$ ,  $^{74}\text{As}$ ,  $^{85}\text{Sr}$ ,  $^{88}\text{Y}$  и многие др. Общая номенклатура изотопной продукции достигает нескольких тысяч наименований.

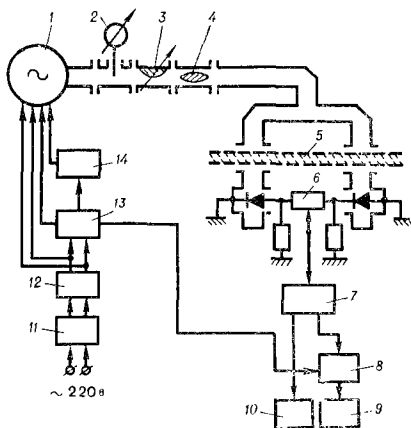
Лит.: Петросьянц А. М. От научного поиска к атомной промышленности. М., 1970; Учение о радиоактивности. История и современность. М., 1973.

В. К. Кулибеев.

**РАДИОДЕФЕКТОСКОПИЯ** — дефектоскопия, основанная на зависимости частоты, амплитуды и фазы микрорадиоволн, отраженных от изделия, от наличия в нем поверхностных дефек-

тов, а также от его размеров и формы, состава и структуры материала. Для осуществления контроля на исследуемое изделие с помощью генератора подают через рупорную антенну микрорадиоволны (с длиной волны  $10-10^{-2}$  см) в виде последовательных импульсов. Отраженные от изделия волны фиксируются датчиком — волноводом в виде небольшого раструба, к-рый может быть помещен и на некотором расстоянии от поверхности изделия (при Р. не нужен надежный акустический контакт, как при ультразвуковой дефектоскопии). Перемещаясь по волноводу, микрорадиоволны попадают на высокочувствительный полупроводниковый (см. Полупроводниковые материалы) детектор и затем на волноводный фазовочастотный или амплитудный дискриминатор. Анализ фазовочастотной характеристики сигнала позволяет определить такие параметры материалов, как коэфф. затухания и диэлектр. постоянная, с к-рыми связаны их структура, влажность, пористость и наличие инородных включений. Для контроля малогабаритных изделий применяют резонаторные

Блок-схема микроволнового радиодефектоскопа с двухсторонним доступом к исследуемому изделию: 1 — килостронный генератор; 2 — индикатор мощности; 3 — аттенуатор; 4 — ферритовый вентиль; 5 — исследуемое изделие; 6 — дискриминатор; 7 — усилитель отраженного сигнала; 8 — фазовый детектор; 9 — индикатор дефектов; 10 — схема сигнализации; 11 — выпрямитель; 12 — стабилизатор высокого напряжения; 13 — преобразователь напряжения; 14 — стабилизатор низкого напряжения.



или фотодатчики, крупногабаритных — экранные, линейные, волноводные и телевизионные датчики. Если изделие плоской, цилиндрической или изогнутой формы, пользуются соответственно емкостными, индуктивными или линейными двухпроводными датчиками. Для Р. используют радиодефектоскопы двух конструкций — с двух- и односторонним доступом к изделию. В радиодефектоскопе первого типа (рис.) контроль изделия осуществляется сравнением сигналов, отраженных от двух его участков, а в радиодефектоскопе второго типа — сравнением сигналов от изделия, помещенного в рабочий резонатор, и эталонного резонатора. Если необходимо повысить пропускную способность системы контроля и не требуется его высокая точность, в схемах радиодефектоскопов задается амплитуда эталонного импульса и с ней сравнивается амплитуда сигнала от датчика, установленного на изделии. Вследствие этого радиодефектоскоп легко перенастроить на контроль различных изделий. Основ. преимущества Р. — высокая точность и чувствительность измерений. Так, по чувствительности Р. значительно превосходит *электророндуктивную дефектоскопию* и методы ультразвуковой дефектоскопии. Р. отличается также высокой скоростью контроля. Этот контроль можно полностью автоматизировать. Из-за малой проникающей способности микрорадиоволн Р. используют для выявления поверхностных дефектов, величина которых составляет доли микрометра (шлифовочных прижогов, трещин, рисок, инородных микровключений и др.). Кроме того, Р. применяют для контроля размеров и формы изделий гл. обр. из неметаллических материалов, а также их состава и структуры.

Лит.: Дубинский Л. Г. Радиотехнические методы контроля изделий. М., 1963; Денель А. К. Дефектоскопия металлов. М., 1972.

А. Ф. Богданова, С. А. Божко.

**РАДИОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ** — анализ качественного и количественного состава материалов, основанный на измерении *радиоактивности* содержащихся в них радиоактивных изотопов. Разновидности Р. а. различают по областям применения и чувствительности. При Р. а. содержа-

ние некоторых хим. элементов определяют, измеряя радиоактивность их естественных изотопов. Поскольку содержание естественного радиоактивного изотопа в данном элементе постоянно, то, определив количество этого изотопа, можно рассчитать общее содержание элементов. Одним из приемов в этом случае является построение калибровочных зависимостей радиоактивности от содержания определяемого хим. элемента в образцах с известным содержанием этого элемента. Количество хим. элемента в исследуемом образце определяют, измеряя радиоактивность образца, а затем по калибровочному графику находят соответствующее процентное содержание элемента. Эту разновидность Р. а. применяют для определения калия и мн. естественных радиоактивных элементов конца периодической системы элементов. В радиометрическом варианте *гравиметрического анализа* определяемый хим. элемент осаждают радиоактивным реагентом. Так, с помощью радиоактивного изотопа свинца получают радиоактивные осадки *хроматов* и *сульфатов*, с помощью радиоактивного изотопа серебра — радиоактивные осадки *галогенидов*, с помощью радиоактивного изотопа серы — осадки *сульфатов бария*, свинца и т. п. Радиометрический вариант гравиметрического анализа отличается некоторыми преимуществами перед классическим: нет необходимости высушивать осадок, взвешивать его и пр. К универсальным вариантам Р. а. относится метод изотопного разбавления. По этому методу в исходный раствор, содержащий известное количество ( $g$ ) грамм-атомов определяемого элемента с известной удельной радиоактивностью  $I_0$  (радиоактивностью единицы массы хим. элемента), добавляют определенное количество анализируемого раствора, содержащего неизвестное количество ( $x$ ) анализируемого элемента. Вследствие изотопного разбавления удельная радиоактивность  $I_0$  уменьшается до  $I_x$ . Вычисляют  $x$  по соотношению  $x = g(\frac{I_0}{I_x} - 1)$ . По

методу обратного изотопного разбавления к смеси соединений различных радиоактивных изотопов добавляют определенное количество соединений стабильных изотопов анализируемого элемента. Сравнивая удельную радиоактивность образовавшейся смеси с исходной удельной радиоактивностью, рассчитывают количество радиоактивного элемента в исходной смеси. Широко применяется метод радиометрического титрования (см. *Титриметрический анализ*). Он сводится к осаждению исследуемого элемента радиоактивным титрантом; при этом в точке эквивалентности радиоактивность раствора начинает быстро увеличиваться. В процессе осаждения исследуемого элемента, меченого соответствующим радиоактивным изотопом (см. *Меченых атомов метод* в исследовании материалов), нерадиоактивным титрантом радиоактивность раствора уменьшается и в точке эквивалентности достигает нулевого значения (либо какой-то постоянной величины, определяемой растворимостью осадка). Радиометрическое титрование, в отличие от классического, не связано с применением индикаторов, с необходимостью точно определять объем титранта и др. Разработано несколько вариантов радиометрического титрования: радиокомплексометрическое титрование, при котором радиоактивную метку вводят либо в определяемый элемент, либо в титрант-комплексобразователь; экстракционное титрование (при титровании образуется радиоактивное соединение, выводимое из раствора экстракцией; максимум радиоактивности органической фазы отвечает точке эквивалентности); ионитовое радиокомплексометрическое титрование (отделение продуктов титрования на ионитовых смолах); окислительно-восстановительное титрование (аналитическая реакция относится к разряду окислительно-восстановительных); радиокүлонометрическое титрование (в точке эквивалентности начинается растворение одного из электродов, меченых радиоактивным изотопом, и радиоактивность раствора быстро возрастает). Р. а. находит применение

при серийных анализах соединений естественных и искусственных радиоактивных изотопов, а также для изучения аналитических характеристик веществ. С помощью Р. а. устанавливают степень разделения элементов, изучают явление соосаждения и определяют растворимость труднорастворимых соединений. Формально в Р. а. входит *активационный анализ*, однако из-за специфических особенностей его принято рассматривать отдельно.

Лит.: Бродский А. П. Химия изотопов. М., 1957; Нефедов В. Д. [и др.]. Радиоактивные изотопы в химических исследованиях. Л.—М., 1965; Марьянов В. М. Радиометрическое титрование. М., 1971; Фиалков Ю. Я. Применение изотопов в химии и химической промышленности. К., 1975; Гайсинский М. Ядерная химия и ее приложения. Пер. с франц. М., 1961. Ю. Я. Фиалков.

**РАДИОПОГЛОЩАЮЩИЕ МАТЕРИАЛЫ** — неметаллические материалы, поглощающие электромагнитную энергию радиоволн. По принципу действия Р. м. подразделяют на интерференционные, градиентные и комбинированные. Интерференционные Р. м. поглощают электромагн. энергию вследствие интерференции радиоволн в их толще. Толщина слоя таких материалов, наносимых на поверхность какого-либо объекта, определяется длиной падающей радиоволны, диэлектрической проницаемостью и магнитной проницаемостью материала:  $l = \lambda / \sqrt{\epsilon \mu}$ . Градиентные Р. м., в которых обеспечивается постепенное или скачкообразное изменение комплексной диэлектрической проницаемости по толщине, поглощают электромагн. энергию радиоволн, превращая ее в тепловую вследствие наведения слабых рассеянных токов и возникновения магнитногистерезисных или высокочастотных диэлектрических потерь. В комбинированных Р. м. сочетаются св-ва интерференционных и градиентных. Различают также Р. м. диэлектрические (см. *Электроизоляционные материалы*) и магнитодиэлектрические (см. *Магнитодиэлектрические материалы*); узкодиапазонные ( $\lambda_{\text{макс}} / \lambda_{\text{мин}} \approx 1,5 \div 2,0$ ), широкодиапазонные ( $\lambda_{\text{макс}} / \lambda_{\text{мин}} > 3 \div 5$ ) и рассчитанные на фиксированную длину волны (ширина диапазона менее 10—15%  $\lambda_p$ , где  $\lambda_p$  — рабочая длина вол-

Р. м. представляет собой резонансный поглотитель, состоящий из однородного слоя диэлектрика, нанесенного на объект. В широкодиапазонных Р. м. большая часть электромагн. энергии радиоволн поглощается прежде, чем они достигнут отражающей поверхности. Широко распространены керамические Р. м. (см. *Пенокерамические материалы*), эксплуатируемые при высоких рабочих т-рах (свыше  $1000^\circ\text{C}$ ). Р. м. могут поглощать потоки электромагн. энергии плотностью  $0,15 - 1,50 \text{ вт/см}^2$  (керамические — до  $8 \text{ вт/см}^2$ ), отличаются высокими механическими св-вами, на них мало влияют метеорологические условия. Интервал рабочих т-р Р. м. с воздушным охлаждением составляет преим. от  $-60$  до  $650^\circ\text{C}$  (нек-рых — до  $1315^\circ\text{C}$ ). Р. м., поглощая электромагн. энергию направленных на объект радиоволн, уменьшают его эффективную отражающую поверхность и тем самым сокращают (минимум в три раза) дальность обнаружения объекта, затрудняя определение его местоположения на большом расстоянии. Эффективная отражающая поверхность ( $S_{\text{эф}}$ ) и дальность обнаружения объекта ( $D$ ) связаны соотношением  $D = K\sqrt{S_{\text{эф}}}$ , где  $K$  — коэфф. пропорциональности. Поскольку к Р. м. предъявляются жесткие, а иногда и противоречивые требования (они должны, напр., максимально поглощать и минимально отражать электромагн. энергию радиоволн), их составляют из чередующихся электроизолирующих и электропроводящих слоев. В качестве диэлектриков используют материалы с малыми диэлектр. потерями (ткани, пленки и др.), а в качестве *электропроводных материалов* — материалы с малой *электропроводностью* (угольные и графитизированные ткани, фольгу, металлизированные пленки и др.). Применяют также Р. м. в виде вспененных композиций, содержащих в качестве диэлектрика смолу, а в качестве проводника — волокна, фольгу, ферриты и др. Керамические Р. м. представляют собой обычно шестигранные ферритовые плитки, приклеиваемые к поверхности защищаемых объектов. Для защиты от ударных и др. нагрузок керамические

Р. м. часто изготовляют в виде модульных конструкций из ферритовых плиток, алюминия или серебра в стыках между ними и пластмассового либо смоляного покрытия. Р. м. применяют для противорадиолокационной маскировки летательных аппаратов, кораблей, подводных лодок, наземной боевой техники, оборудования и живой силы, экранирования электронной аппаратуры, антенных обтекателей, антенных систем радиолокационных станций с целью защиты обслуживающего персонала и ослабления нежелательного излучения. Их используют также в безэховых камерах различных конструкций. Лит.: Свечников Г. М. Радиопоглощающие материалы. «Вестник противовоздушной обороны», 1962, № 12; Шнейдерман Я. А. Новые радиопоглощающие материалы. «Зарубежная радиоэлектроника», 1969, № 6; 1972, № 7; Майзельс Е. Н., Торгованов В. А. Измерение характеристик рассеяния радиолокационных целей. М., 1972.

И. А. Захаров.

**РАДИОПРОЗРАЧНОСТЬ** — свойство материала пропускать поток электромагнитного излучения в области радиочастот ( $10^5 - 10^{11} \text{ гц}$ ). Измеряется отношением величины мощности потока электромагнитного излучения, прошедшего сквозь слой материала единичной толщины, к величине мощности потока, вошедшего в материал, —  $|T|^2$ . Мерой Р. служит величина, обратная коэфф. поглощения

$$\alpha = \frac{\omega}{\sqrt{2}c} \left[ \epsilon''\mu'' - \epsilon'\mu' + (\epsilon'^2\mu'^2 + \epsilon'^2\mu''^2 + \epsilon''^2\mu'^2 + \epsilon''^2\mu''^2)^{1/2} \right]^{1/2},$$

где  $\alpha$  — коэфф. поглощения;  $\omega$  — круговая частота излучения;  $c$  — скорость электромагнитной волны в вакууме;  $\epsilon = \epsilon' - i\epsilon''$  и  $\mu = \mu' - i\mu''$  — соответственно относительная комплексная *диэлектрическая проницаемость* и *магнитная проницаемость*. В обычно используемых *радиопрозрачных материалах*  $\mu' = 1$ ,  $\mu'' = 0$ , и коэфф. поглощения равен

$$\alpha = \frac{\omega}{\sqrt{2}c} \left[ (\epsilon'^2 + \epsilon''^2)^{1/2} - \epsilon' \right]^{1/2} = \frac{\omega}{\sqrt{2}c} \left[ \epsilon' (1 + \text{tg}^2\delta)^{1/2} - \epsilon' \right]^{1/2}$$

где  $\operatorname{tg} \delta$  — тангенс угла *диэлектрических потерь*. Высокой  $P$  обладают поэтому *электроизоляционные материалы* с низкой диэлектрической проницаемостью и малыми диэлектрическими потерями. Часть падающего на радиопрозрачный материал электромагн. излучения отражается, что снижает эффективную радиопрозрачность. Для уменьшения отражения на радиопрозрачный материал нанести «просветляющий» слой со специально подобранной толщиной и диэлектрической проницаемостью. Лит.: Брандт А. А. Исследование диэлектриков на сверхвысоких частотах. М., 1963. В. В. Данилов.

**РАДИОПРОЗРАЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ** — материалы, обладающие *радиопрозрачностью*. Используются как отдельный класс материалов с 50-х гг. 20 в. в связи с распространением и усовершенствованием радиотехнической аппаратуры сантиметрового и миллиметрового диапазонов волн. Поскольку применяющиеся в этих диапазонах антенные системы с узкими диаграммами направленности имеют значительные размеры, обеспечить неизменность их технических характеристик при воздействии аэродинамических, тепловых и др. воздействий можно лишь, применяя антенные обтекатели из Р. м. Помимо радиопрозрачности, определяемой коэфф. прохождения  $T$  — отношением амплитуд электромагн. волн до и после прохождения материала, Р. м. характеризуют также коэфф. прохождения по мощности  $|T|^2$ , который связан (если нет отражения) с коэфф. поглощения электромагн. волн в материале  $\alpha$  выражением  $\ln |T|^2 = -2\alpha t$  либо (при малых  $\alpha$ )  $|T|^2 \approx 1 - 2\alpha t$ , где  $t$  — протяженность Р. м. в направлении распространения радиоволн. У радиопр. материалов с малыми *диэлектрическими потерями* ( $\operatorname{tg} \delta \ll 1$ ) и при отсутствии магн. потерь  $\alpha = \pi f \operatorname{tg} \delta \sqrt{\epsilon}/c$ , где  $f$  — частота электромагнитных волн;  $\epsilon$  — диэлектрическая проницаемость;  $c$  — скорость электромагнитных волн. В зависимости от назначения Р. м. минимальная величина  $|T|^2$  допускается в пределах от 0,9 до 0,99. Чтобы получить такое

значение  $|T|^2$ , у тонкослойных изделий из Р. м. с  $\epsilon \approx 10$  тангенс угла диэлектрических потерь материала должен быть не более  $5 \cdot 10^{-3} \div 2 \cdot 10^{-2}$ . Для конструкций, в которых излучение проходит путь, равный нескольким длинам волн, пригодны лишь Р. м. с  $\operatorname{tg} \delta \leq 5 \cdot 10^{-4}$ . Если диэлектрическая проницаемость уменьшается до 3, требования к тангенсу угла диэлектрических потерь снижаются примерно в два раза. Кроме необходимых диэлектр. св-в, Р. м. должны обладать особыми физико-хим. св-вами — *жаростойкостью*, высокой мех. прочностью, эрозионной стойкостью к воздействию дождевых капель, пыли и газов при движении на около- и сверхзвуковых скоростях и т. п. При изготовлении тонких оболочек в качестве Р. м. используют *стекла, синтальлы, керамические материалы* на основе простых и сложных окислов, в т. ч. фосфатов и силикатов, нитриды и др. бескислородные материалы, а также различные *композиционные материалы*, включающие перечисленные компоненты. Часть этих материалов, обладающих наименьшими диэлектр. потерями, пригодны также для изготовления протяженных радиопрозрачных изделий. Помимо поглощения, важно уменьшить также отражение волн от поверхности материала. С этой целью в широком диапазоне длин волн применяют Р. м., у которых диэлектрическая проницаемость увеличивается по определенному закону от поверхности к внутренним слоям материала. В узком частотном диапазоне уменьшают отражение и одновременно значительно увеличивают мех. прочность, вводя в Р. м. металлические стержни, решетки либо перфорированные пластины, действующие как реактивные сопротивления и компенсирующие отраженную волну. В качестве Р. м. обтекателей антенн самолетов (кроме сверхзвуковых) используют многослойные стеклотекстолиты, содержащие до семи слоев кварцевой или стеклянной ткани либо каолинового и др. подобных волокон, пропитанных различными смолами и компаундами. Замена стеклянных тканей в стеклотекстолите кварцевыми снижает поглощение радиоволн в материале в два-три раза. Примене-

е вместо органического связующего высокоактивного кремнезема позволяет повысить радиопрозрачность и предельную рабочую т-ру материала (до  $540^{\circ}\text{C}$ , кратковременно до  $1400^{\circ}\text{C}$ ), хотя прочность его при комнатной т-ре снижается. Используя в качестве связующего в изделиях из стекловолокна фосфат алюминия, можно повысить рабочую т-ру примерно до  $700^{\circ}\text{C}$  с сохранением удовлетворительных диэлектр. характеристик. Алюмофосфатное связующее используют также в комбинации с порошкообразными минер. наполнителями, а также тугоплавкими керамическими и монокристаллическими частицами различной формы. Недостаток стеклотекстолитовых материалов — трудность формования, пропитки и склеивания Р. м. из многих составляющих, а также неоднородность диэлектр. характеристик, обусловленная чередованием разнородных слоев. Этот недостаток приводит к дополнительным искажениям фронта электромагн. волны, проходящей через обтекатель, т. е. к искажению диаграмм направленности антенны. Искажение устраняют применением керамопластов — однородной смеси минерального порошка (обычно кварца) со связующими, аналогичными связующим стеклотекстолитов. По прочности и термостойкости керамопласты уступают стеклопластикам, предельная рабочая т-ра их также несколько ниже. При повышенных т-рах используют Р. м. из керамических материалов и ситаллов. Предельная рабочая т-ра, напр., керамических материалов на основе окиси иттрия составляет  $2200^{\circ}\text{C}$ , ситаллов — до  $1300^{\circ}\text{C}$ . Созданы ситаллы, у которых в интервале т-р от  $60$  до  $1200^{\circ}\text{C}$  диэлектрическая проницаемость изменяется не более чем на  $1\%$ , а тангенс угла диэлектрических потерь — не более чем на  $20\%$ , в то время как у окисных, нитридных и др. керамических материалов в этом диапазоне т-р изменение диэлектрической проницаемости примерно в  $10$ , а тангенса угла диэлектрических потерь в  $100$  раз больше. В качестве Р. м. используют и *слодокристаллические материалы* на основе синтетических фторослюдов, их легко обрабатывать обычным металлообрабатывающим инструментом. Высокой

стойкостью к дождевой эрозии обладают спец. ситаллы и некоторые керамические материалы — *окись алюминия*, нитрид кремния, кордиеритовая керамика.

Лит.: Шнейдерман Я. А. Новые радиопрозрачные материалы. «Зарубежная радиоэлектроника», 1973, № 9; Каплун В. А. Обтекатель антенн СВЧ. М., 1974; Справочник по электротехническим материалам, т. 1—2. М., 1974. В. А. Дубок.

**РАДИОФАРФОР** — высокочастотный муллито-кремнеземистый керамический электроизоляционный материал. Создан в 1938. От электротехнического фарфора отличается пониженными диэлектрическими потерями на радиочастотах, поскольку не содержит щелочных понов (натрия, калия). Необходимая степень спекания достигается заменой щелочных элементов щелочноземельными (барием, кальцием и др.). Его хим. состав:  $30\% \text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $58\% \text{SiO}_2$ ,  $8\% \text{BaO}$ ,  $2\% \text{CaO}$ , остальное — окислы других элементов. Р. состоит из стеклофазы ( $60$ — $70\%$ ) и кристаллических фаз *муллита*, *кварца*, *кристобалита* и *цельзита*. Его относительная диэлектрическая проницаемость (при т-ре  $20 \pm 5^{\circ}\text{C}$  и частотах  $0,5$ — $5 \text{ МГц}$ )  $7,0$ — $7,5$ , температурный коэфф. емкости в интервале т-р  $20$ — $80^{\circ}\text{C}$  при частотах  $0,5$ — $5 \text{ МГц}$  равен  $(200 \pm 100) 10^{-6} \text{ град}^{-1}$ . Тангенс угла диэлектрических потерь при частоте  $1 \text{ МГц}$  и т-ре  $20 \pm 5^{\circ}\text{C}$  составляет  $(35$ — $50) 10^{-4}$ . Удельное объемное сопротивление (т-ра  $100^{\circ}\text{C}$ )  $10^{11} \text{ ом}\cdot\text{см}$ , электрическая прочность  $18$ — $20 \text{ кВ/мм}$ , предел прочности на статический изгиб  $600 \text{ кгс/см}^2$ , температурный коэфф. линейного расширения в интервале т-р  $20$ — $100^{\circ}\text{C}$  составляет  $(5$ — $6) 10^{-6} \text{ град}^{-1}$ . Объемная масса Р.  $2,9$ — $3,0 \text{ г/см}^3$ , он негигроскопичен. Р. изготавливают из огнеупорной глины (см. *Огнеупорные материалы*), каолина, кварца и углекислых солей щелочноземельных элементов. Изделия из Р. формуют способами керамической технологии, сушат, глазуруют и обжигают. Т-ра обжига  $1260$ — $1320^{\circ}\text{C}$ . По электр. и мех. свойствам Р. уступает ситалловым, корундомуллитовым и корундовым керамическим материалам.

Р. применяют для изготовления некоторых электроизоляционных установочных радиодеталей, оснований непроволочных сопротивлений (эксплуатируемых при  $t$ -ре до  $150^{\circ}\text{C}$ ), стержневых, антенных и проходных радионизотопов.

Лит.: Богородицкий Н. П., Фридберг И. Д. Высокочастотные неорганические диэлектрики. М., 1948; Богородицкий Н. П. [и др.]. Радиокерамика. М.—Л., 1963.

Г. И. Барашенков.

**РАДОН** (Radonum), Rn — радиоактивный хим. элемент VIII группы периодической системы элементов; ат. н. 86, ат. м. 222. Инертный газ. Диамагнитен, стабильных изотопов нет. Известны 19 радиоактивных изотопов с массовыми числами 204, 206—224. Р. открыли (1900) нем. ученый Ф. Дорн и англ. физик Э. Резерфорд. Назван по наиболее долгоживущему изотопу  $^{222}\text{Rn}$ , с периодом полураспада 3,8229 дня (из-за его генетического родства с радием  $^{226}\text{Ra}$ , при альфа-распаде к-рого он образуется). Содержание в атмосфере  $7 \cdot 10^{-17}\%$ . Радон и радий содержатся в небольших количествах во всех природных водах. Осн. термодинамические параметры — критическая точка:  $T_{\text{кр}} = 377,5\text{ K}$ ;  $P_{\text{кр}} = 62,4\text{ ат}$ ; вязкость в критической точке  $2,954 \cdot 10^{-1}\text{ нз}$ ; тройная точка:  $T_{\text{тр}} = 202\text{ K}$ ;  $P_{\text{тр}} = 500\text{ мм рт. ст.}$ ;  $\rho_{\text{тр}}$  (жидкость)  $5,7\text{ г/см}^3$ . Норм.  $t$ -ра кипения  $211\text{ K}$  при давлении  $1\text{ ат}$ ; скрытая теплота плавления в тройной точке  $776\text{ кал/моль}$ ; теплота испарения  $4325\text{ кал/моль}$ . Поперечное сечение поглощения тепловых нейтронов  $0,72\text{ барн}$ . При норм. условиях Р. — бесцветный одноатомный газ, плотность к-рого  $9,73\text{ г/л}$  ( $t$ -ра  $0^{\circ}\text{C}$ , давление  $1\text{ ат}$ ); при  $t$ -ре  $25^{\circ}\text{C}$  и давлении  $1\text{ ат}$  теплотемкость  $4,9680\text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ ; вязкость  $229,0\text{ мкпз}$ . Р. растворяется в воде лучше, чем остальные инертные газы:  $510\text{ см}^3/\text{л}$  ( $t$ -ра  $0^{\circ}\text{C}$ ),  $230\text{ см}^3/\text{л}$  ( $t$ -ра  $20^{\circ}\text{C}$ ) и  $169\text{ см}^3/\text{л}$  ( $t$ -ра  $30^{\circ}\text{C}$ ). Растворимость в спиртах и жирных к-тах возрастает с увеличением их молекулярной массы. Жидкий Р. — бесцветная фосфоресцирующая жидкость плотностью  $4,4\text{ г/см}^3$  (вблизи тройной

точки). Твердый Р. испускает яркое голубое свечение, для него характерна кубическая решетка. По аналогии с др. инертными газами, в частности с ксеноном, образует молекулярные соединения с водой (напр., гидрат  $\text{Rn} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), а также с фенолом ( $\text{Rn} \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ ,  $\text{Rn} \cdot 3\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ ) и с  $n$ -хлорфенолом ( $\text{Rn} \cdot 3\text{C}_6\text{H}_4\text{ONCl}$ ). Кроме того, получены малолетучие фториды радона. Р. получают из солей радия, принимая необходимые меры предосторожности, исключающие утечку газа. Несмотря на хим. инертность, Р. — один из наиболее токсичных ядов, что обусловлено его радиоактивными св-вами. Применяется гл. обр. в медицине (напр., радоновые ванны, радиационная терапия). В небольших количествах используется для обнаружения трещин в металлических изделиях методом гамма-радиографии.

Лит.: Радиохимия и химия ядерных процессов. Л., 1960; Бэгнол К. Химия редких радиоактивных элементов. Пер. с англ. М., 1960; Argon, helium and the rare gases, v. 1. New York—London, 1961; Pollack G. L. The solid state of rare gases. «Reviews of Modern Physics», 1964, t. 36, № 3. А. В. Леонтьева.

**РАКОВИНЫ** — дефекты, представляющие собой полости (пустоты) в отливках или слитках. Различают Р. газовые, усадочные, песочные, шлаковые и с корольками. Газовые Р. (размером  $2\text{—}3\text{ мм}$  и более) появляются при затвердевании отливки, когда газы, в избытке находящиеся в металле, не успевают выйти из него. Обусловлены растворением газов в металле, реакциями окисления, попаданием воздуха при заливке (если неправильно выбрана литниковая система), чрезмерной влажностью и недостаточной газопроницаемостью формовочной смеси, взаимодействием металла с формой, недостаточной вентилицией форм и стержней и т. д. Отличаются округлой формой и гладкой поверхностью, располагаются неравномерно. Если крупные газовые Р. (более  $2\text{—}3\text{ мм}$ ) сосредоточены непосредственно у поверхности отливки, их наз. подкорковыми. Часто такие Р. выходят на поверхность отливки, их внутренняя поверхность — островерховатая. Газовые Р. размером менее  $2\text{—}3\text{ мм}$ , расположенные сравнительно равномерно по всей отливке, создают пористость. Образование газовых Р. предотвра-



цают, улучшая качество жидкого металла, уменьшая его газонасыщенность, применяя формовочные и стержневые смеси повышенной газопроницаемости и норм. влажности, а также используя способы литья, обеспечивающие повышенную скорость направленной кристаллизации. Образование усадочных Р. в отливке обусловлено большими коэфф. термического сжатия сплавов в жидком состоянии и во время кристаллизации по сравнению с их коэфф. термического сжатия в твердом состоянии. Поскольку эти коэфф. различны, изменение объема затвердевшей наружной корочки при охлаждении до т-ры окружающей среды меньше, чем изменение объема заключенного внутри ее металла, что приводит к образованию усадочных Р. (открытых или замкнутых). Такие Р. сосредотачиваются в местах затвердевания последних порций металла и отличаются шероховатой поверхностью. Открытые усадочные Р. образуются в верхней, позднее других затвердевающей части отливки. Их форма — сужающаяся к низу ворон-

Замкнутые усадочные раковины.



ка, продолжающаяся в виде замкнутых полостей. На стенках таких Р. — *цвета побежалости*, часто они покрыты *дендритами*. У замкнутых (или внутренних) усадочных Р. (рис.) такая же форма, как и у открытых. Усадочные Р. типа «утяжки» располагаются в утолщенной части отливки, чаще у поверхности ребер. Пористые места отливки в виде губки с дендритной поверхностью образуют усадочную поверхность. В слитках и фасонных отливках усадочную Р. выводят по возможности в специальную (обрезаемую) часть — т. н. прибыль. Песочные Р. возникают чаще всего из-за местного разрушения формы при сборке, недостаточной прочности формовочной и стержневой смесей, а также неправильной конструкции литниковой системы, способствующей размыву формы или стержня. Появление таких Р. предотвращают, устраивая на моделях формовочные уклоны и галтели, более плотно набивая формы, правильно закрепляя выступающие части. Образование шлаковых Р. связано с применением окисленной и загрязненной шихты, низкокачественных *флюсов* и нестойких *огнеупорных материалов*. Такие Р. отличаются неправильной формой с шероховатой или гладкой поверхностью, полностью или частично заполненной *шлаковыми включениями*. Чтобы избежать шлаковых Р., в литниковой системе предусматривают шлакоуловители, металл разливают чайниковыми ковшами с огнеупорной перегородкой, задерживающей шлак. Р. с *корольками* возникают, если струя металла в начале заливки попадает в форму раздробленной (в виде отдельных капель). При этом на поверхности остывающих капель металла образуется окисная пленка, мешающая их соединению с осн. металлической массой. Появление Р. с *корольками* предотвращают тщательным раскислением металла перед разливкой, *перегревом металла* и заливкой формы короткой точно направленной струей.

Лит.: Орешкин В. Д. Основы литейного производства. М.— Свердловск, 1961; Рыжиков А. А. Технологические основы литейного производства. М., 1962:

Курдюмов А. В. (я др.). Лабораторные работы по технологии литейного производства. М., 1970.

И. И. Быков.

**РАСКИСЛИТЕЛИ** — хим. элементы или сплавы, понижающие концентрацию (активность) кислорода в стали. Впервые применены (ферромарганец для раскисления *бессемеровской стали*) в начале 70-х гг. 19 в. в Англии. Р. улучшают физико-хим. св-ва легированных сталей. Как Р. применяют марганец, кремний, титан, алюминий, кальций, бериллий, бор и др., их сплавы между собой, а также сплавы элементов-раскислителей и легирующих добавок ванадия, хрома, ниобия и др. с железом — *ферросплавы*. Р. обладают большим средством к кислороду, чем железо. Для лучшего усвоения жидким металлом Р. должны иметь низкую т-ру плавления и большую плотность. Продукты раскисления — окислы элементов-раскислителей и их хим. соединения — не должны растворяться в металле, должны (для быстрого всплывания) отличаться достаточно малой плотностью.

Оптимальным сочетанием и последовательным введением Р. в металл добиваются получения легкоплавких продуктов раскисления. Жидкие продукты раскисления коалесцируют (сливаются) со значительно большей скоростью, чем коагулируют (слипаются, спекаются) твердые, что предопределяет возможность относительно быстрого отделения их в шлаковую фазу. Чаще всего для раскисления стали используют ферросплавы и алюминий. Находит применение марганец — не только в виде сплава с железом — *ферромарганца* или сплава с кремнием — *силикомарганца*, но и в виде металлического марганца (88,0—99,95% Mn и 0,15—0,02% C). Кроме того, Р. служат кристаллический кремний и *ферросилиций* шести марок с содержанием (нижний предел) 18, 25, 45, 65, 75 и 90% Si. Кремний является составной частью силикокальция, силикохрома и др. ферросплавов. Большое распространение получили комплексные Р. — сплавы, в состав которых входят два или больше активных раскислителя. Их назначение — более

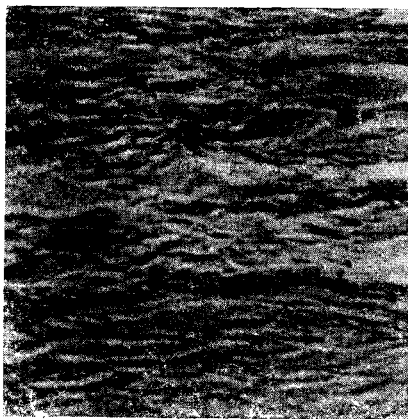
глубокое раскисление стали и получение продуктов раскисления в жидком виде. К комплексным Р. относятся, напр., силикомарганец марки СМн 14 (14,0—16,9% Si и  $\geq 65\%$  Mn), силикохром, силикокальций, сплав марки АМС (алюминий — марганец — кремний). Ферросплавы, а также марганец, кремний и их сплавы выплавляют в мощных электр. печах спец. конструкции — ферросплавных печах. Находят применение экзотермические ферросплавы, представляющие собой смесь измельченных ферросплавов с термитными добавками. Эта смесь, применяемая в виде брикетов или гранул, характеризуется значительным экзотермическим эффектом при взаимодействии с жидкой сталью, т. е. тепло жидкой стали на нагрев и расплавление экзотермических брикетов не расходуется. Р. регламентируются ГОСТами 4755—70, 1415—70, 4756—70 и 6008—51.

Лит.: Борнацкий И. И. Физико-химические основы сталеплавильных процессов. М., 1974; Электрометаллургия стали и ферросплавов. М., 1974.

И. И. Борнацкий.

**РАССЛОЕНИЯ** — дефект, представляющий собой микронесплошности (разделенные слои) материала. Р. возникают в материале со *слоистой структурой* при таких видах низкотемпературной обработки, как изгиб, скручивание, штампование, глубокая вытяжка и др. Обуславливают разрушение проволоки вдоль направле-

Расслоения в проволоке из стали марки У8,  $\times 500$ .



волокения (рис.), а прокатанного листа — перпендикулярно плоскости прокатки под действием небольших напряжений. Так, прочность раскатающегося молибденового листа в направлении, перпендикулярном плоскости прокатки, составляет 2—7 кгс/мм<sup>2</sup>, в то время как в продольном направлении она на порядок выше. Иногда Р. возникают непосредственно в процессе холодного пластического деформирования, формирующего слоистую структуру, и способствуют уменьшению плотности материала. Склонность материала к расслоению определяется неравносностью зерен, дислокационной ячеистой структурой, строчечным расположением включений, возникновением внутренних микро- и макронапряжений, а также наличием грубых выделений вторых фаз по границам зерен и сегрегаций примесей внедрения, снижающих межзеренную прочность. Наиболее ярко она выражена в металлах с объемноцентрированной кубической решеткой, к-рым свойственно интеркристаллитное разрушение. Р. предотвращают термомеханической обработкой, снижающей уровень внутренних напряжений и обеспечивающей возможно меньшую неравносность формы элементов структуры, заличивание возникающих субмикротрещин, а также повышением чистоты материала. Устраняют Р. чаще всего рекристаллизацией, последующим горячим деформированием или деформированием в условиях всестороннего равномерного сжатия.

Лит.: Гряднев В. Н., Гаврилюк В. Г., Мешков Ю. Я. Прочность и пластичность холоднодеформированной стали. К., 1974; Крэмхольд Р. Выделения по границам зерен в молибдене и вольфраме; их влияние на некоторые свойства этих металлов. В кн.: Новые тугоплавкие металлические материалы. Пер. с нем. М., 1971.

С. А. Фирстов.

**РАСТВОРИМОЕ СТЕКЛО** — стеклообразный сплав, состоящий из окислов щелочных металлов и кремнезема. Один из древнейших материалов, известный еще в Древнем Египте. Общая формула сплава  $R_2O \cdot mSiO_2$ , где  $R_2O$  —  $Na_2O$ ,  $K_2O$  или окисел др. щелочных металлов;  $m$  — силикатный модуль (отношение числа грамм-молей двуокиси кремния к числу грамм-молей щелочных окислов). Величина силикатного модуля от 1 до 6,5. Различают Р. с. натриево-

(применяемое чаще всего), калиевое, смешанное (калийнатриевое) и специальное (цезиевое, рубидиевое и др.). Силикатный модуль натриевого Р. с. 1,5—3,0, калиевого до 4,0—4,5, смешанного до 3,5, особо высоко-модульного специального (напр., цезиевого) до 6,0—6,5. В зависимости от используемых сырьевых материалов Р. с. подразделяют на содовое и сульфатное. Св-ва их близки, однако сульфатное стекло значительно дешевле, может содержать примеси серы (до 0,5—1,0%) в виде аниона  $SO_4^{2-}$ . Р. с. выпускают в виде силикат-глыбы (стекловидной твердой массы, слабо окрашенной в желтый, зеленый или голубой цвет примесями окислов железа, титана и др.) или силикат-гранулята (стекловидной мелкозернистой массы из частиц размером до 5 мм). В отличие от обычных силикатных стекол Р. с. образует в воде раствор *жидкого стекла*. Технология же и оборудование для получения их мало отличаются: шихту (кварцевый песок и соду или кварцевый песок, сульфат натрия и уголь) загружают в стекловаренную печь и варят при  $t$ -ре 1450—1500° С (модуль более 3) или 1350—1400° С (модуль менее 3) в течение 5—8 ч. При медленном охлаждении на воздухе расплав застывает в виде монолита, к-рый дробят на куски размером 20—150 мм. По другой схеме (более экономичной) расплав выпускают тонкой струей в проточную воду, получая силикат-гранулят, легко растворяющийся в разварочном аппарате при атм. давлении вследствие частичной гидратации и небольших размеров гранул. Р. с. используют для получения жидкого стекла. Выпускают его по ГОСТам 8263—56 и 13079—67.

Лит.: Григорьев П. Н., Матвеев М. А. Растворимое стекло. М., 1956.

А. Г. Малевич.

**РАСТВОРИМОСТЬ** — 1) Растворимость материалов — свойство материалов (веществ) образовывать однородные смеси (растворы) с другими материалами (веществами) (растворителями). Количественно определяется концентрацией раствора, находящегося в равновесии

с избытком растворяющегося вещества. Р. м. твердых веществ в жидкостях обычно выражают в граммах на 100 г растворителя, газов в жидкостях — в граммах на литр. Р. м. зависит от св-в растворяющегося вещества и растворителя, т-ры, внешнего давления и наличия в смеси посторонних примесей. Обычно полярные вещества (кислоты, соли, основания) лучше растворяются в полярных растворителях (напр., в воде), а неполярные вещества (органические соединения) — в малополярных жидкостях. С молекулярной точки зрения Р. м. высока, если силы взаимодействия между молекулами растворяющегося вещества и растворителя больше сил взаимодействия между молекулами растворителя. Р. м. газов в жидкостях растет при увеличении их способности химически реагировать с растворителем. В процессе растворения в жидкостях большинства кристаллических веществ поглощается тепло, вследствие чего их Р. м. увеличивается с повышением т-ры. Р. м. различных полиморфных (см. *Полиморфизм*) модификаций одного и того же вещества неодинакова; поэтому в точках полиморфных превращений наблюдаются изломы на кривой зависимости Р. м. от т-ры. Газы растворяются в обычных жидкостях с выделением тепла, в связи с чем их Р. м. уменьшается с повышением т-ры. Растворение газов в металлах, наоборот, сопровождается поглощением тепла, и их Р. м. увеличивается при нагревании. Т-ра существенно влияет также на взаимную Р. м. жидкостей. Если взаимная Р. м. компонентов смеси растет при нагревании, то при т-рах, превышающих некоторую критическую точку (верхнюю критическую т-ру растворимости), жидкости смешиваются друг с другом в любых соотношениях (*неограниченная растворимость*). Иногда взаимная Р. м. компонентов смеси увеличивается с понижением т-ры. В этом случае неограниченная Р. м. компонентов друг в друге наблюдается при т-рах ниже некоторой критической (нижней критической т-ры растворимости). При растворении твердых

веществ в жидкостях объем растворителя изменяется незначительно; поэтому их Р. м. от внешнего давления зависит мало. В отличие от этого внешнее давление существенно влияет на Р. м. газов в жидкостях (см. *Абсорбция*). Согласно закону Генри  $g/P = k$ , где  $g$  — растворимость газа;  $P$  — давление газа над жидкостью;  $k$  — постоянная (при пост. т-ре) величина (коэфф. Генри). Закон Генри является приближенным и достаточно хорошо оправдывается лишь для газов с небольшой растворимостью. Коэфф. Генри существенно зависит от природы газа, вследствие чего при растворении газовой смеси составы насыщенного раствора и газовой фазы могут сильно отличаться (на этом основана возможность разделения газов). Примеси электролитов уменьшают Р. м. газов (и некоторых неполярных веществ) в жидкостях. Это уменьшение описывается эмпирической формулой Сеченова  $\lg(N_0/N) = kc$ , где  $N_0$  — растворимость газа в чистом растворителе;  $N$  — растворимость газа в растворе электролита с концентрацией  $c$ ;  $k$  — постоянная величина, зависящая от св-в ионов, находящихся в растворе. Примеси влияют также на взаимную Р. м. жидкостей. Вещества, растворяющиеся в обеих жидкостях, обычно повышают их взаимную растворимость, а вещества, растворяющиеся лишь в одной из них, снижают ее. Р. м. электролитов зависит от ионной силы раствора и от наличия одноименных ионов. Кроме того, Р. м. твердых веществ в жидкостях в некоторой степени зависит от размера кристаллов: растворимость мелких кристаллов больше, чем крупных. Этот эффект велик и имеет значение лишь для кристаллов весьма высокой дисперсности. Твердые вещества могут растворяться друг в друге, образуя *твердые растворы*. Взаимная Р. м. этих веществ изменяется в широких пределах и зависит от св-в компонентов смеси и т-ры. Представление о Р. м. металлов и неметаллов друг в друге дают *диаграммы состояния*. Зависимость Р. м. от т-ры используют при *перекристаллизации* твердых веществ, обезгаживании растворителей и т. н.

Лит.: Н а м и о т А. Ю., Б о н д а р е в а М. М. Растворимость газов в воде под

авлением. М., 1963; Жуховицкий А. А., Шварцман Л. А. Физическая химия. М., 1968; Герасимов Я. И. (в др.) Курс физической химии, т. 1. М., 1969; Справочник по растворимости, т. 1—3. М.—Л., 1961—70; Киргинцев А. Н., Трушников Л. Н., Лавертнева В. Г. Растворимость неорганических веществ в воде. Справочник. Л., 1972; Киреев В. А. Курс физической химии. М., 1975; Даниэльс Ф., Альберти Р. Физическая химия. Пер. с англ. М., 1967.

М. В. Товбин.

2) Растворимость минералов — свойство минералов растворяться в воде или др. растворителе, распадаясь на ионы и комплексы. Р. м. в воде — одно из важнейших физико-хим. св-в минералов, играющее важную роль в процессе их образования и дальнейшего существования: кристаллизации из водных растворов, разрушения, переотложения и др. Р. м. зависит от мн. внутренних (обусловленных природой минерала) и внешних (определяемых природой растворителя и условиями внешней среды) факторов. К внутренним факторам, определяющим прочность связи между атомами, относятся: валентность атомов (ионов), координационное число катиона, межатомные расстояния и степень ковалентности связи. Действие этих факторов можно строго учесть только для координационных и близких к ним изодесмических соединений, характеризую-

щихся зависимостью  $S = \frac{\alpha d^2}{c \cdot 10^{m+n+k}}$ , где  $S$  — растворимость вещества, моль/л;  $\alpha$  — коэфф. пропорциональности, учитывающий силы отталкивания между атомами;  $d$  — межатомное расстояние;  $c$  — координационное число катиона;  $m$  и  $n$  — валентности катиона и аниона;  $k$  — коэфф., отражающий степень ковалентности связи и изменяющийся от 0 (у ионных

кристаллов) до 10 (у ковалентных кристаллов). С переходом от простых к сложным и обычно анизодесмическим соединениям (*сульфатам, карбонатам* и др.) действие внутренних факторов изменяется: сильнее всего на Р. м. влияют валентность катионов и радикалов и межатомные расстояния, обуславливающие прочность наименее прочной связи. Особенно важна склонность соединений к образованию кристаллогидратов, чему способствует разность в размерах между катионами и анионами (радикалами), создающая напряженность межатомных связей. Эта напряженность снимается вследствие окружения мелких катионов молекулами воды, резко снижающими прочность связей катион — анион и, следовательно, значительно увеличивающими Р. м. таких соединений. Так, растворимость  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  меньше растворимости  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , растворимость  $\text{MgCO}_3$  меньше растворимости  $\text{MgCO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Если нет такой склонности (напр., при равновеликих катионах и анионах), Р. м. мала. При очень резкой анизодесмичности связей, что наблюдается в карбасных и слоистых алюмосиликатах (см. *Силикаты*), возможно избирательное растворение (выщелачивание) слабо связанных катионов с сохранением прочного костяка структуры (у *цеолитов, слюд* и др.), а иногда и с частичной компенсацией возникающего отрицательного заряда гидроксонием, аммонием и др. Природа растворителя — один из внешних факторов, влияющих на растворимость, — зависит от состава и характеризуется степенью его полярности (опреде-

Шкала растворимости минералов в воде

Балл	Растворимость	Концентрация раствора, моль/л	Минерал
1	Очень хорошая	$10^2$ — $10^1$	Бишофит, мирабилит
2	Хорошая	$10^1$ — $10^{-1}$	Галит, квасцы, сильвин, халькантит
3	Средняя	$10^{-1}$ — $10^{-4}$	Гипс, магнезит, флюорит, шеллит
4	Плохая	$10^{-4}$ — $10^{-8}$	Ангит, барит, пирротин, смитсонит, церуссит
5	Очень плохая	$10^{-8}$ — $10^{-15}$	Галенит, киноварь, пирит, халькозин

ляющей диэлектрическую проницаемость) и величиной щелочно-кислотного показателя. Осн. растворителем служит вода, значительная диэлектр. проницаемость к-рой обуславливает высокие растворяющие св-ва, усиливающиеся с понижением величины щелочно-кислотного показателя. К условиям внешней среды (др. внешнему фактору) относятся т-ра, давление и концентрация растворенных в воде веществ. С повышением т-ры растворителя Р. м., как правило, возрастает. Давление значительно влияет на Р. м. карбонатов щелочноземельных металлов, резко увеличивающуюся при переходе их в бикарбонаты. Р. м. в воде оценивают по пятибалльной шкале (табл. на с. 287).

*Лит.:* Поваренных А. С. К вопросу о природе растворимости минералов. «Записки Всесоюзного минералогического общества», 1958, ч. 87, в. 2; Поваренных А. С. О влиянии структуры минералов на их растворимость. «Записки Киргизского отделения Всесоюзного минералогического общества», 1959, в. 1; Справочник химика, т. 2. М., 1971; Handbook of chemistry and physics, p. 1—2. Cleveland, 1955. А. С. Поваренных.

**РАСШИРЯЮЩИЙСЯ ЦЕМЕНТ** — цемент, способный в процессе схватывания и твердения расширяться. Расширение происходит в результате образования быстрораствущих кристаллов гидросульфата алюмината кальция на определенной стадии развития кристаллизационной структуры твердеющего цементного камня. К Р. ц. относятся гипсо-глиноземистый цемент, расширяющийся портландцемент и напругающий цемент, отличающиеся по составу и строительно-техническим св-вам. Гипсо-глиноземистый цемент — быстротвердеющий и высокопрочный материал; его марки, характеризующие прочность на сжатие образцов после трех суток твердения, — 400 и 500. Через сито 008 должно проходить такого материала не менее 90%, линейное расширение цементного теста при водо-воздушном твердении через сутки должно быть не менее 0,15%, через 28 суток — не менее 0,1%; при твердении в воде через сутки — не менее 0,15%, через 28 суток — не менее 0,3 и не более 1%. Начало схватывания после

затворения водой — не ранее 20 мин, копец — не позднее 4 ч. Чтобы замедлить схватывание, вводят добавки сульфитно-спиртовой барды, буры пексусной или виннокаменной кислоты. Образцы из теста такого цемента через сутки твердения водонепроницаемы при давлении 10 ат, прочность сценления с арматурой достигает 40—65 кг/см<sup>2</sup>. Твердение цемента ускоряется при нагреве до т-ры 80° С и пропаривании в течение 2—4 ч. При твердении на воздухе прочность увеличивается в первые трое суток; при твердении в замкнутом пространстве прочность выше, чем при свободном расширении. Бетоны и растворы на гипсо-глиноземистом цементе морозостойки, водонепроницаемы, отличаются высокой плотностью. Получают такой цемент совместным помолом высокоглиноземистых доменных шлаков и природного двуводного гипса в соотношении 70 : 30. Высокоглиноземистые шлаки должны содержать не более 11% SiO<sub>2</sub> и 38—41% СаО; должны быть монокристаллического типа и не содержать высокоосновных алюминатов кальция. Двухводный гипс должен содержать не менее 95% СаSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O, размер его кусков 150—200 мм, влажность не должна превышать 1%. Гипсо-глиноземистый цемент применяют для безусадочных и расширяющихся водонепроницаемых растворов, бетонов и гидроизоляционных штукатурок, для заделки стыков, омоноличивания и усиления сборных бетонных и железобетонных конструкций, подливки фундаментов, заделки фундаментных болтов и зачеканки швов и раструбов водопроводных линий. Расширяющийся портландцемент — материал, способный увеличивать объем при твердении в воде. Марки его, характеризующие прочность на сжатие образцов, — 28 суток твердения в воде, — 400, 500 и 600. Остаток на сите 02 — не более 1%, на сите 008 — не более 7%. Линейное расширение цементного теста при твердении в воде через сутки — не менее 0,15%, через 28 суток — не более 2%. Образцы из теста через сутки твердения водонепроницаемы при давлении 10 ат, морозостойки и коррозионностойки. Такой портландцемент получают совместным помолом портландцементного клинке-

высокоглинозистых шлаков, гипса и активной гидравлической добавки. Используют его при изготовлении железобетонных конструкций и деталей, получаемых с применением тепловлажностной обработки. Напрягающий цемент — быстротвердеющий материал. Получают его тонким помолом портландцементного клинкера, высокоглиноземистого цемента или шлака и двуводного гипса. Применяют для изготовления напорных железобетонных труб, тонкостенных железобетонных изделий и др. (см. также *Напрягающий цемент*). Свойства и хим. состав гипсоглиноземистого цемента регламентируются ГОСТом 11052—74, расширяющегося портландцемента — МРТУ 21—14—66.

*Лит.: Кравченко И. В. Расширяющиеся цементы. М., 1962; Михайлов В. В., Литвер С. Л. Расширяющийся и напрягающий цементы и самонапряженные железобетонные конструкции. М., 1974. И. В. Кравченко.*

**РАФИНИРОВАНИЕ** (от франц. raffiner — очищать) — очистка металлов (сплавов) от вредных примесей. Осуществляется в процессе получения металлов (сплавов) непосредственно в печи, при их выпуске в ковш, в спец. рафинировочных агрегатах, во время разливки и затвердевания. Различают хим., физ., электрохим. и др. процессы рафинирования. В произ-ве *железоуглеродистых сплавов* используют экстрагирование и пирометаллургическое (огневое) рафинирование. Экстрагирование представляет собой способ Р., основанный на различной *растворимости* примесей в металле и рафинирующем реагенте (напр., *шлаке*). Этот способ применяют для удаления серы, фосфора, кислорода и др. примесей в процессе плавки. Эффективность экстрагирования (степень удаления примесей) повышается в результате перемешивания, увеличения количества рафинирующей добавки и продолжительности процесса. При пирометаллургическом Р. в сталь вводят *раскислители* или *модифицирующие материалы* (модификаторы), образующие с примесями нерастворимые в жидком металле хим. соединения, удаляемые в твердом, жидком или газообразном состоянии (напр., в шлак). В качестве раскислителей, применяемых для

связывания и удаления кислорода, используют алюминий, титан, марганец, кремний и др. элементы и их сплавы. Модификаторами, служащими, напр., для очистки стали от кислорода, серы и азота, являются сплавы кальция, магния, редкоземельных элементов, циркония, бора, ванадия и др. Применяют также выпечные методы Р. — обработку металла в ковше синтетическими шлаками, вакуумирование, продувку в ковше инертными газами (напр., аргонem). Р. стали жидкими известково-глиноземистыми шлаками позволяет резко снизить содержание серы, кислорода, *неметаллических включений* и др. вредных примесей, улучшить физико-мех. и эксплуатационные св-ва металла, повысить производительность сталеплавильных агрегатов. Выпечное вакуумирование снижает содержание в стали газов (кислорода, азота, водорода), обеспечивает получение стабильного хим. состава сплава, дает возможность наиболее экономично выплавлять сталь с очень низким (до 0,005%) содержанием углерода. Применяют около 50 вариантов и разновидностей Р. Из них наиболее эффективны способы порционного и циркуляционного вакуумирования. В произ-ве сталей очень высокого качества применяют спец. установки для вакуумирования жидкого сплава с одновременным подогревом, перемешиванием и дополнительной очисткой шлаком и модифицирующими добавками. Продувка стали в ковше инертными газами обеспечивает удаление газов и др. неметаллических включений примерно в тех же количествах, что и при вакуумировании. Этот несложный способ эффективно повышает качество металла и изделий. Кроме того, применяют т. н. рафинирующие переплавы — электрошлаковый, вакуумно-дуговой, электронно-лучевой и плазменно-дуговой. Наиболее эффективен и универсален электрошлаковый переплав в водоохлаждаемом кристаллизаторе. Хим. и электрохим. процессы Р. применяют в произ-ве цветных, благородных и тугоплавких металлов, а также полупроводников. Весьма эффективны, в частности, процессы карбонильный

(образование карбонила металла, затем его разложение с получением чистого металла, напр. никеля) и йодидный (обработка металла в вакууме парами йода с получением летучего йодида и его последующим разложением). Электрохим. Р. (электро-рафинирование) происходит в растворах при прохождении электр. тока. Используют его для очистки алюминия, меди, никеля, цинка, натрия, свинца, золота, серебра и др. цветных и благородных металлов. К физ., в т. ч. кристаллофизическим, процессам относятся сепарация посредством *сублимации*, вакуумная ректификация, вытягивание кристаллов из расплава, зонная плавка (основанные на различной растворимости примесей в жидкой и твердой фазах очищаемого металла) и др. Ректификация заключается в многократном испарении расплава и конденсации образующихся паров в т. н. ректификационных колоннах. С ее помощью осуществляют глубокое Р. металлов с высокой т-рой кипения (магния, цинка и др.). С этой же целью применяют дистилляцию (перегонку), основанную на различной способности веществ переходить в парообразное состояние в зависимости от т-ры и давления. Для получения высокочистых благородных металлов используют аффинаж, заключающийся в их взаимном разделении различными методами и отделении от них загрязняющих примесей. Кристаллизационное Р. свинца, алюминия, вольфрама, циркония, висмута, ниобия и др. металлов применяют на завершающих стадиях очистки, напр. если нужно получить металл в виде *монокристаллов* с совершенной структурой. Р. методами направленной *кристаллизации* (или *зонной перекристаллизации*) применяют почти для всех практически важных металлов. Наиболее глубокое Р. достигается сочетанием различных методов, целесообразность применения к-рых определяется прежде всего требованиями к изделиям. Чаще всего такое Р. применяют в технологии *полупроводниковых материалов*. См. также *Рафинирующие материалы*.

Лит.: Хан В. Х., Шукун Н. Я. Окисление, дегазация, легирование стали. М., 1965; Лемпицкий В. В., Голиков И. Н., Склокин Н. Ф. Прогрессивные способы повышения качества стали. М., 1968; Вигдорович В. Н. Очистка металлов и полупроводников кристаллизацией. М., 1969; Ойк С. Г. [и др.]. Обработка металла инертными газами. М., 1969; Воинов С. Г. [и др.]. Рафинирование стали синтетическими шлаками. М., 1970.

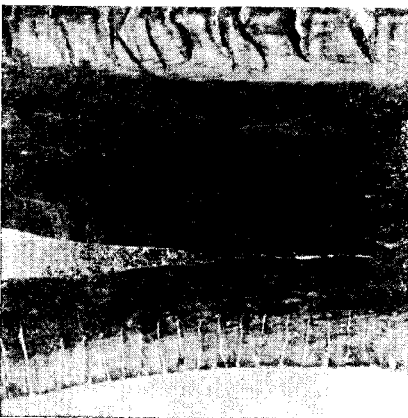
В. А. Ефимов, Н. Я. Шукун.

**РАФИНИРУЮЩИЕ МАТЕРИАЛЫ** — материалы, с помощью которых осуществляют *рафинирование*. Различают Р. м. газообразные, жидкие и твердые (металлические и неметаллические). К наиболее распространенным газообразным Р. м. относятся кислород, инертные (аргон, азот) и активные (хлор) газы. Особенно велика роль кислорода, участвующего в основной реакции всех сталеплавильных процессов — окисления углерода. В традиционных процессах произ-ва стали (бессемеровском, томасовском, мартеновском) использовали кислород, содержащийся в воздухе и железной руде. Коренное изменение технологии сталеплавильного произ-ва вызвало применение (для продувки ванны) чистого кислорода. Чистота кислорода, используемого в конверторном произве, составляет 98—99,5%, а расход его 1,8—5 м<sup>3</sup>/мин·т (предельно допустимая интенсивность подачи кислорода 10 м<sup>3</sup>/мин·т). Отличаясь высокой химической активностью, кислород, помимо окисления углерода, способствует интенсивному окислению марганца, кремния, частично серы и др. примесей. Произ-во стали с применением кислорода в конверторах составляет более 70% (1977) от общего мирового произ-ва. Аргон высокой степени чистоты используют для продувки жидкой стали в ковше: его вводят снизу — через газопроницаемые огнеупорные пробки, устанавливаемые в днище ковша, либо сверху — через спец. фурмы. Продувка аргоном способствует удалению растворенных в стали кислорода, азота, водорода и *неметаллических включений*, обеспечивает выравнивание хим. состава сплава, позволяет регулировать его т-ру. Эффективно применение аргона вместе с кислородом для продувки металла при получении легированных сталей (напр., коррозионностойких). Аргон (в меньшей



степени азот) и хлор используют для очистки алюминия от водорода и неметаллических включений. В качестве жидких Р. м. применяют металлургические и синтетические шлаки. Сталь в ковше обычно рафинируют известково-глиноземистыми шлаками (расход шлака 3—5% от массы стали), используют с этой целью и жидкие шлаки (на основе шлаков доменных и электросталеплавильных, состав которых соответствующим образом скорректирован), отличающиеся селективностью по отношению к удаляемым примесям и включениям. Применение известково-глиноземистых шлаков позволяет решать главные задачи рафинирования — раскиснение и десульфурацию, а также удаление силикатных включений. Шлаки, содержащие окислы щелочных металлов и фтористые соединения, имеют повышенную ассимилирующую способность к включениям глинозема. Известково-железистые шлаки обеспечивают глубокую дефосфорацию металла. При рафинирующем электрошлаковом переплаве применяют в основном фтористые шлаки (на основе  $\text{CaF}_2$ ), способствующие глубокой очистке стали от кислорода, серы и неметаллических включений. К твердым Р. м., используемым преим. для рафинирования чугуна, относятся порошкообразная известь, сода, карбид и цианамид кальция, поваренная соль,

Рванины на ребрах и поверхности заготовок.



магний и др. Наибольшее применение находит *известь* (часто в сочетании с небольшим количеством *соды*, плавикового шпата, алюминия), стоимость которой невысока, а обескисляющая способность значительна. Чтобы обеспечить хороший контакт извести с чугуном, применяют вращающиеся барабаны или устройства, с помощью к-рых порошкообразную известь вдувают (сжатым воздухом, кислородом, азотом) в металл. При выплавке стали находит применение (для десульфурации) порошкообразная известь с различными флюсующими добавками, которые вдувают в металл в печи, при выпуске струи или в ковше. С целью дегазации сталь иногда обрабатывают солями хлористого натрия. Для очистки алюминия и его сплавов от ненужных примесей (водорода, неметаллических включений) используют некоторые неорганические материалы ( $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{MnCl}_2$ ,  $\text{TiCl}_4$ ), а также флюсы, состоящие из хлоридов и фторидов (напр.,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ,  $\text{NaF}$ ). В качестве рафинирующих применяют и *модифицирующие материалы*. Весьма эффективно и перспективно комплексное использование различных видов Р. м. — газообразных, жидких и твердых.

*Лит.:* Я в о й с к и й В. И. Теория процессов производства стали. М., 1967; О й к с Г. Н. [и др.]. Обработка металла инертными газами. М., 1969; В о и н о в С. Г. [и др.]. Рафинирование стали синтетическими шлаками. М., 1970; Л а т а ш Ю. В., М е д о в а р Б. И. Электрошлаковый переплав. М., 1970; Г о л и к о в И. Н. [и др.]. Перспективы развития технологии черной металлургии (научные предисылки). М., 1973.

В. А. Ефимов, Н. Я. Ищук.

**РВАНИНЫ** — дефект в виде надрывов, нарушающих сплошность металла. Р. (рис.) возникают в процессе горячей или холодной мех. обработки: прокатки, прошивки, штампования,ковки и др. Располагаются на ребрах и поверхности заготовок, хорошо видны невооруженным глазом. При прокатке ориентированы перпендикулярно ее направлению. Обусловлены в основном нарушением режима обработки (увеличением скорости деформирования и степени обжатия), а также выбором металла недостаточно пластичного и раскис-

ленного. Р. на ребрах заготовок часто возникают при прокатке или ковке малопластичного металла. Появление Р. на поверхности связано с пережогом (см. *Пережог металла*), перегревом (см. *Перегрев металла*) либо (значительно реже) недогревом металла. Образование Р. предотвращают строгим соблюдением технологии обработки металлов давлением, в частности уменьшением скорости деформирования и степени обжатия. Глубокие Р. — неустраняемый брак. Мелкие Р. удаляют вырубкой или огневой зачисткой.

*Лит.:* Металловедение и термическая обработка стали. Справочник, т. 1. М., 1961; Полухин П. И. [и др.]. Прокатное производство. М., 1968. А. М. Шалаев. РЕАЛЬГАР (франц. *réalgar*, от араб. рахдж аль гхар — пыль рудника),  $As_4S_4$  — минерал класса *сульфидов*. Хим. состав (%): As — 70,08; S — 29,92. Структура кольцевая, сингония моноклинная, вид симметрии призматический. Образует кристаллы, различные агрегаты, порошковатые массы и тонкие палеты. Кристаллы мелкие, коротко- или длинно-призматические со штриховкой вдоль оси с. Двойники по (100). Спайность по (010) совершенная, менее ясная по (120), (101) и (100) (см. *Спайность минералов*). Плотность 3,54 г/см<sup>3</sup>. Твердость 1,5—2, режется ножом. Цвет огненно-красный до оранжево-желтого, черта оранжево-красная (см. *Цвет минералов*). Блеск смолистый до жирного, на гранях алмазный (см. *Блеск минералов*). Излом полураковистый (см. *Излом минералов*). Прозрачен до просвечивающего. На свету разрушается с образованием  $As_2O_3$  и  $As_2S_3$ . После длительного облучения ультрафиолетовыми лучами становится оранжевым, от облучения радием — карминово-красным. В проходящем свете сильный *пленхромизм*: по  $N_g$  и  $N_m$  — бледно-золотисто-желтый до красного; по  $N_p$  — почти бесцветный до оранжево-красного. Двухосный, отрицательный;  $2V = 46^\circ 42'$ . Показатели преломления:  $n_g = 2,704$ ;  $n_m = 2,684$ ;  $n_p = 2,538$ ;  $n_g - n_p = 0,166$ . Дисперсия сильная наклонная,  $r > v$ . В отраженном свете серовато-белый. От-

ражающая способность (в %): для зеленых лучей — 20,5, оранжевых — 26, красных — 26,5. *Анизотропия* резкая, сильные внутренние рефлексы желто-красного цвета. Диэлектрик, постоянная 7,6. При нагревании устойчив до  $t$ -ры 200—250° С, при  $t$ -ре 300° С разлагается. Т-ра плавления 310° С. Горит голубым пламенем. Минерал довольно редкий. Встречается в низкотемпературных гидротермальных месторождениях. Часто связан генетически с излившимися породами, отлагается из сольфатар, встречается среди вулканических возногов. Редко гипергенный. Низкотемпературный эпitherмальный, ассоциирует с аурипигментом, антимонитом, марказитом, киноварью, пиритом, редко — золотом, кварцем, карбонатами и др. Р. получают сплавлением мышьяка и серы (1 : 1). Используют для получения трехоксида мышьяка  $As_2O_3$  и мышьяка, а также в красильном деле и в пиротехнике.

*Лит.:* Минералы. Справочник, т. 1. М., 1960; Поваренных А. С. Кристаллохимическая классификация минеральных видов. К., 1966; Лазаренко Е. К. Курс минералогии. М., 1971.

С. В. Кузнецова.

**РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ**, РЗЭ — хим. элементы (металлы) III группы *периодической системы элементов: скандий, иттрий, лантан* и лантаноиды (*церий, празеодим, неодим, прометий, самарий, европий, гадолиний, тербий, диспрозий, гольмий, эрбий, тулий, иттербий и лютеций*). РЗЭ подразделяют на подгруппы: цериевую — легкие металлы (церий, празеодим, неодим, прометий, самарий и европий) и иттриевую — тяжелые металлы (гадолиний, тербий, диспрозий, гольмий, эрбий, тулий, иттербий и лютеций). Лантан иногда причисляют к цериевой подгруппе, а иттрий — к иттриевой. Свежеполученные РЗЭ — металлы серебристо-белого цвета. Для большинства металлов характерна степень окисления +3 (валентность III). У металлов много изотопов. У лантана, неодима, самария и лютеция естественные радиоактивные изотопы. Наибольшее практическое применение имеют изотопы  $^{170}\text{Tm}$ ,  $^{152-154}\text{Eu}$ ,  $^{156}\text{Eu}$  (для гамма-дефектоскопии) и  $^{141}\text{Ce}$  (источник бета-излучения). В земной коре редкоземельных металлов содержится око-

до 0,01%. Их в три раза больше, чем цинка, в пять раз больше, чем кобальта, и более чем в 100 раз больше, чем молибдена, вольфрама и благородных металлов. Наиболее распространены церий и иттрий, сравнительно меньше элементы иттриевой подгруппы (14,15% от общей массы всех РЗЭ). РЗЭ встречаются во многих минералах. Пром. значение имеют монацит, бастензит и лопарит, а также минералы иттриевой подгруппы — ксенотим, гадолинит и эвксенит. РЗЭ являются также побочными продуктами при получении урана, тория, ниобия, тантала, титана и др. Хотя большинство РЗЭ открыты в 19 в., начало их широкого применения относится к концу 40-х гг. 20 в. При комнатной т-ре кристаллическая структура лантана, празеодима и неодима — двойная гексагональная типа лантана, структура самария — ромбоэдрическая, европия — объемноцентрированная кубическая, иттербия — гранецентрированная кубическая, у остальных РЗЭ — гексагональная плотноупакованная структура типа магния. Большинство РЗЭ полиморфны. Многие их физико-хим. св-ва близки. Некоторые РЗЭ обладают особыми физ. св-вами. Так, гадолиний — ферромагнетик при комнатной т-ре, лантан — сверхпроводник при т-ре ниже 5 К. Церий имеет поперечное сечение захвата тепловых нейтронов 0,73 барн и может применяться в качестве разбавителя ядерного горючего, в то время как гадолиний с поперечным сечением 46 000 барн можно использовать в качестве материала контролирующих стержней ядерных реакторов. Т-ра плавления, коэфф. термического расширения, прочность и твердость РЗЭ растут с увеличением атомного номера. Из общей закономерности выпадают европий и иттербий, св-ва которых близки к св-вам щелочноземельных металлов. РЗЭ обладают высокой хим. активностью, взаимодействуют с большинством элементов. Окисляются уже при комнатной т-ре, что сопровождается выделением большого количества тепла. Окислы их при комнатной т-ре имеют кубическую структуру, большинство из них полиморфны. Окислы и нитриды РЗЭ отличаются тугоплавкостью. Сульфиды РЗЭ весьма стабильны, имеют

высокую жаропрочность, устойчивы в расплавленных металлах. Селениды и теллуриды обладают полупроводниковыми св-вами. РЗЭ между собой, а также европий и иттербий с кальцием, церий с торием и скандий с гафнием образуют неограниченные твердые растворы. Отсутствие растворимости в жидком и твердом состоянии установлено для систем РЗЭ с элементами II, V (ванадием, танталом, ниобием), VI (хромом, ураном) и VII (марганцем) групп. Эвтектические системы (см. *Эвтектика*) с ограниченной растворимостью в твердом состоянии (3—4%) обнаружены для РЗЭ с титаном и цирконием, иттрия и зрбия с гафнием, а также иттрия с хромом, молибденом и др. металлами VI группы. С элементами I, II, III и VIII групп РЗЭ образуют хим. соединения. Наибольшее число соединений у систем РЗЭ с элементами I и VIII групп. Для получения редкоземельных металлов используют в основном электролитический или металлотермический способ. Металлы цериевой подгруппы получают преим. электролизом расплавленных хлоридов, тугоплавкие редкоземельные металлы — металлотермическим восстановлением их окислов, хлоридов и фторидов. Чтобы очистить фториды от примесей легких металлов, прибегают к дистилляции. Плавкой с расходуемым электродом, а также отливкой в медные и танталовые палочки в инертной среде или вакууме получают слитки металла массой до нескольких десятков килограммов. Обработкой давлением (входоудную с небольшими обжатиями и промежуточными отжигами в вакууме при т-ре 500—1000° С) из слитков получают листы, прутки, трубы и проволоку. В чистом виде РЗЭ применяют для научно-исследовательских целей. В пром-сти их используют в качестве модифицирующих и легирующих добавок к сталям, чугунам, цветным, легким и тугоплавким металлам и сплавам. Сплавы и соединения РЗЭ используют для создания материалов с улучшенными физико-хим. св-вами. К наиболее важным областям их применения относятся: атомная техника, где исполь-

$$h\nu = \Delta E, \quad (2)$$

(здесь  $h$  — постоянная Планка), то перем. электромагнитное поле индуцирует переходы между зеемановскими подуровнями, и энергия перем. поля будет поглощаться образцом. В ЯМР-спектрометрах используют частоты  $100 \text{ мГц} \div 1 \text{ кГц}$ , что соответствует энергии  $10^{-7} \div 10^{-13} \text{ эв}$ . Резонансная частота связана с напряженностью пост. магн. поля соотношением

$$\nu = \mu H_0 / hI = \gamma' H_0 \quad (3)$$

( $\gamma'$  составляет обычно  $\sim 10^2 - 10^3 \text{ гц/э}$ ). Из соотношения (3) следует, что резонанса можно достичь либо изменением внешнего поля при постоянстве частоты, либо изменением частоты при постоянстве внешнего поля. ЯМР-спектрометры работают и в том, и в другом случае; для спектрометров высокой степени разрешения первый из них предпочтительнее. Метод ЯМР — один из осн. инструментов тонкого *структурного анализа*. Возможности метода обусловлены тем, что валентные электроны, поляризуясь во внешнем магн. поле напряженности  $H_0$ , создают в месте расположения магн. ядра локальное магн. поле, как правило, экранирующего (диамагнитного) характера. Экранирование приводит к тому, что даже для одинаковых ядер, неэквивалентных в структурном отношении, условие резонанса выполняется при различных значениях напряженности внешнего магн. поля, что и обуславливает т. н. хим. сдвиг, величина которого ( $\sigma$ ) определяется соотношением

$$\sigma = \frac{H_x - H_{\text{эт}}}{H_{\text{эт}}} 10^6, \quad (4)$$

где  $H_x$  и  $H_{\text{эт}}$  — напряженность магн. поля в случае ЯМР исследуемого образца и эталона при данной частоте  $\nu$ . В кристаллических телах ширина линий ЯМР велика (единицы и десятки эрстед) и структурности, как правило, нет (или она не разрешается). В этом случае, анализируя форму и ширину линии ЯМР, ее температурную зависимость, можно получить информацию о диффузионном дви-

зуют самарий, европий, гадолиний и диспрозий; электроника, радиотехника и радиоэлектроника, где сплавы РЗЭ применяют в качестве *геттеров*, катодных материалов, *люминофоров*, ферритов, *полупроводниковых материалов* и *магнитных материалов*; силикатная пром-сть, где соединения РЗЭ используют для обесцвечивания или окрашивания стекла, *фарфора*, *глазурей* и *эмалей*, а также для *политализаторы*). Перспективно применение РЗЭ в прои-ве постоянных магнитов, использование соединений РЗЭ для цветного телевидения.

Лит.: Серебрянников В. В. Химия редкоземельных элементов. т. 1, кн. 1. Томск, 1959; Савицкий Е. М. [и др.] Сплавы редкоземельных металлов. М., 1962; Савицкий Е. М., Терехова В. Ф. Металловедение редкоземельных металлов. М., 1975; Christensen J. A. Manual of physico-chemical symbols and terminology. «Journal of the American Chemical Society», 1960, v. 82, № 21. В. Ф. Терехова.

**РЕЗОНАНСНЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА** (от франц. *résonance* — отзвук, резонанс) — методы анализа, основанные на избирательном поглощении энергии переменного электромагнитного поля исследуемым веществом, находящимся в постоянном магн. поле. Наиболее широко используют методы, основанные на эффекте Зеемана, — ядерный магнитный резонанс (ЯМР) и электронный парамагнитный резонанс (ЭПР). Суть метода ЯМР, открытого в 1946, заключается в том, что ядра многих хим. элементов обладают собственным магн. моментом и при помещении вещества, содержащего такие ядра, в пост. магн. поле энергетические уровни ядер расщепляются на  $2I + 1$  зеемановских подуровня, равноотстоящих друг от друга на

$$\Delta E = \frac{\mu}{I} H_0, \quad (1)$$

где  $\Delta E$  — разность энергий соседних подуровней;  $\mu$  — магн. момент ядра;  $I$  — спин ядра;  $H_0$  — напряженность пост. магн. поля. Если кроме пост. поля  $H_0$  на образец подать перем. электромагнитное поле, магн. составляющая к-рого  $H$  перпендикулярна направлению напряженности пост. поля, а частота перемен напряжен-

енин, кристаллическости, влиянии магн. примесей и пр. Изучение характеристик резонансного сигнала позволяет исследовать природу металлов. Взаимодействие между ядерными спинами и электронами проводимости обуславливает в основном скорость спин-решеточной *релаксации*, изменяет эффективное поле на ядре, вследствие чего через электроны проводимости осуществляется косвенное взаимодействие между ядерными спинами. Осн. экспериментальная трудность связана с наличием спин-эффекта, приводящего к уменьшению рабочего объема вещества и к искажению формы линии поглощения. Для уменьшения влияния спин-эффекта используют тонкодисперсные образцы, что усложняет учет полей размагничивания и степени искажения кристаллической решетки. При изучении электронной структуры металлов наиболее важным параметром является сдвиг положения резонансной линии (сдвиг Найта), к-рый определяется магн. сверхтонким полем на ядре, наведенным электронами проводимости, поляризованными внешним магн. полем. В простейшей форме относительный сдвиг Найта  $K$  выражается соотношением

$$K = \Delta H_0 / H_0 = a \kappa_p, \quad (5)$$

где  $a$  — средняя константа сверхтонкой связи электронов проводимости на уровне Ферми;  $\kappa_p$  — паулиевская спиновая восприимчивость. В переходных металлах осн. механизм, обеспечивающим связь между электронными и ядерными спинами, является контактное взаимодействие Ферми. В переходных металлах сдвиг Найта во многом определяется  $d$ -электронным и орбитальным индуцированным парамагнетизмом Ван-Флека. В этом случае измеряемый сдвиг

$$K(T) = K_s + K_d(T) + K_{\text{орб.}}$$

Если ядерный спин  $I > 1/2$ , ядро обладает квадрупольным электр. моментом. В частности, если симметрия тензора градиента электр. поля, действующего на ядро, ниже кубической, должно происходить расщепление линии ЯМР на  $2I$  компонента. Взаимодействие электр. квадрупольного момента ядер с неоднородным внут-

рикристаллическим электр. полем может быть настолько сильным, что даже в нулевом магн. поле возможно резонансное поглощение энергии электромагнитного поля — т. н. ядерный квадрупольный резонанс (ЯКР). Положение его линий сильно зависит от тонкой структуры исследуемого вещества. Низкая чувствительность ограничивает применение этого метода. Метод ЯМР в магн. кристаллах — один из наиболее перспективных методов изучения природы магнитоупорядоченного состояния вещества, позволяющий получать информацию о локальном пространственном распределении электронной и спиновой плотности в твердом теле. Наличие большого локального поля на ядрах магн. ионов (иногда и немагнитных) в ферро- и антиферромагнетиках приводит к тому, что частота ЯМР на два-три порядка больше, и внешнее поле лишь незначительно сдвигает линию этого резонанса. В магнитоупорядоченных системах возникает сильная связь между электронной и ядерной спиновыми системами, что вызывает существенное усиление уровня мощности сигнала ЯМР (в  $10^3$ — $10^4$  раз). Метод ЯМР интенсивно развивается, получено немало результатов, проливающих свет на природу магн. взаимодействия (исследование очень больших магн. моментов, спонтанной намагниченности, доменной структуры и границ между доменами и др.). Между ядерными спинами и колебаниями решетки существует связь, обуславливающая, в частности, спин-решеточную релаксацию. В определенных условиях можно наблюдать резонансное поглощение ультразвука на частоте ЯМР. Это явление наз. ядерным магнитно-акустическим резонансом (ЯМАР). Обнаружить его довольно трудно. Метод ЭПР, открытого в 1944, основан на ориентации в пост. магн. поле не ядерного (как в методе ЯМР), а электронного магн. момента. Условие резонанса в этом случае

$$h\nu = g\beta H_0, \quad (6)$$

где  $g$  — фактор спектроскопического расщепления ( $g$ -фактор), к-рый для

свободного электрона равен 2;  $\beta$  — магнетон Бора. Обычно электрон не является полностью свободным, а подвергается воздействию сил связи, поэтому  $g$ -фактор не равен 2. Именно по экспериментальному значению  $g$ -фактора можно судить об электронной конфигурации системы, о ее возбужденных уровнях. Спектры ЭПР создают соединения и атомы с нескомпенсированным электронным магн. моментом: парамагнитные ионы, свободные радикалы, электроны проводимости в металлах, донорные и акцепторные примеси в полупроводниках и т. н.  $F$ - и  $V$ -центры в кристаллах. Очень большая чувствительность делает ЭПР важнейшим методом изучения различных веществ. Исследование сравнительно широких линий поглощения в неравновесных парамагнитных солях дает возможность детально изучать отдельные энергетические уровни. По ширине и форме резонансных линий можно судить о различных изменениях в твердом теле и о релаксационных процессах между ионом и окружающей средой. Однако в большинстве металлов и сплавов ЭПР наблюдать нельзя, поскольку время релаксации оказывается слишком малым, а резонансные линии, соответственно, слишком широкими. В ЭПР-спектрометрах используют частоты  $10^9$  —  $10^{10}$  гц (в основном  $10^{10}$  гц), на к-рых можно достичь высокой степени разрешения. Ядерная спин-решеточная релаксация осуществляется гл. обр. через электроны проводимости посредством изотропного контактного взаимодействия Ферми. В этом случае насыщение электронного резонанса в магн. поле приводит к такой переориентации ядерных моментов, что нижние ядерные уровни становятся более населенными, чем верхние, и система ядерных спинов «охлаждается». Поляризация ядер, вызванная насыщением электронного спинового резонанса, послужила основой для разработки спектрометров двойного электронно-ядерного резонанса (ДЭЯР). Как и в ЯМР, в ЭПР возможна передача энергии определенных типов колебаний решетки электронной спиновой систе-

ме, т. е. возможна реализация электронного парамагнитного акустического резонанса (ЭПАР). В ЭПАР осн. трудность связана с генерированием ультразвука высокой частоты (гиперзвука) и эффективной передачей его электронной спиновой системе. Как частный случай ЭПР рассматривают ферромагнитный резонанс (ФМР), заключающийся в избирательном поглощении ферромагнетиком энергии электромагнитного поля при частотах, совпадающих с собственными частотами прецессии магн. моментов электронной системы в магн. поле эффективной напряженности  $H_{\text{эф}}$  с частотой  $\omega_0 = \gamma H_{\text{эф}}$ . Если перпендикулярно направлению пост. магн. поля  $H_0$  приложить перем. поле с частотой  $\omega = \omega_0$ , должно наблюдаться резонансное поглощение. В связи с тем, что в ферромагнетиках существует спонтанная намагниченность, напряженность поля  $H_{\text{эф}}$  может существенно отличаться от напряженности внешнего поля  $H_0$ , причем ФМР может наблюдаться и при отсутствии внешнего поля (естественный ФМР). ФМР, в отличие от ЭПР, обусловлен многоэлектронной природой ферромагнетизма (см. также *Ферромагнитные материалы*). В определенных ситуациях возможно использование антиферромагнитного резонанса (АФМР). При реализации первого возбужденного состояния в антиферромагнетике все спины прецессируют с одинаковой фазой и амплитудой, при этом возможно резонансное поглощение. Это явление в принципе аналогично ЭПР, если внешним магн. полем удастся сместить резонансную частоту в область, доступную для радиоспектроскопии. Обычно же частоты АФМР анизотропных антиферромагнетиков попадают в субмиллиметровую область, и для смещения частоты в область сантиметровых или миллиметровых волн необходимы магн. поля напряженностью  $10^5$  э и более. Магн. резонанс (ферро- и антиферромагнитный) в магнитоупорядоченных веществах — один из основных и перспективных методов исследования. Особенно эффективен он при исследовании неметаллических *ферримагнитных материалов*, используемых в технике сверхвысоких

настот. Метод очень чувствителен, поскольку интенсивность резонанса в магнитоупорядоченных веществах с большим спонтанным магн. моментом (в ферро- и ферримagnetиках) на много порядков превышает интенсивность парамагнитного резонанса. К явлению магн. резонанса иногда относят циклотронный резонанс (ЦР), имеющий, однако, совершенно иное происхождение. Особым видом резонансных методов, где не используется эффект Зеемана, является гамма-резонансная спектроскопия (ГРС, эффект Мёссбауэра), основанная на резонансе гамма-лучей на атомных ядрах, выражающемся в селективном возрастании рассеяния или поглощения атомными ядрами гамма-квантов с энергией, соответствующей испусканию при переходах точно таких же ядер из возбужденного в основное состояние. При упругих переходах линии испускания и поглощения гамма-лучей имеют естественную ширину  $\Gamma = \frac{h}{\tau}$ , где  $\tau$  —

ср. время жизни возбужденного ядра, и энергию  $E_0$ , равную энергии ядерного перехода. Если энергия колебаний системы больше энергии отдачи ( $R \approx E_0^2/2Mc^2$ , где  $M$  — масса ядра;  $c$  — скорость света), упругие переходы имеют заметную вероятность. Малая ширина линий Мёссбауэра ( $10^{-5}$ — $10^{-10}$  эв) позволяет использовать ГРС для измерения малых сдвигов энергии гамма-квантов, обусловленных внешними воздействиями на излучающее или поглощающее ядро. Экспериментально наблюдаемый гамма-резонансный спектр — результат взаимодействия гамма-квантов, испускаемых ядрами источника, с ядрами в решетке исследуемого образца; определяется степенью совпадения энергий ядерных переходов в источнике излучения и поглотителя. Если излучающее и поглощающее ядра находятся в различном физ. или хим. состоянии, возникает изомерный сдвиг, обусловленный изменением распределения электронной плотности в ядре

$$\nu = \frac{2\pi}{5} Ze (R_{\text{возб}}^2 - R_{\text{осн}}^2) \times \\ \times \{ |\psi(0)|_{\text{погл}}^2 - |\psi(0)|_{\text{ист}}^2 \}, \quad (7)$$

где  $Ze$  — заряд ядра;  $R^2$  — ср. квадрат зарядового радиуса в данном состоянии;  $|\psi(0)|^2$  — плотность электронов на ядрах поглотителя и источника. Квадрупольное расщепление спектра на несколько компонентов объясняется взаимодействием квадрупольного момента ядра с градиентом электр. поля в месте его расположения, к-рый обусловлен как асимметрией электронного заряда окружающей ядро электронов, так и соседними ионами. Взаимодействие дипольного магн. момента ядра с магн. полем на ядре  $H_{\text{эф}}$ , создаваемым электронами собственного атома, приводит к магн. расщеплению ядерных уровней. В соответствии с правилами отбора для возбужденного состояния ядра изотопа  $^{57}\text{Fe}$ , находящегося в магнитоупорядоченном веществе, спектр гамма-резонанса состоит из шести линий с соотношением интенсивностей (у поликристалла в отсутствие внешнего магн. поля)  $3:2:2:1:2:3$ . При комбинации магн. и квадрупольных взаимодействий линии сверхтонкой структуры смещаются. Определение параметров спектра позволяет получить информацию, почас недоступную другим ядерно-физ. методам исследования. В исследованиях с помощью ГРС чаще всего используют стабильный изотоп  $^{57}\text{Fe}$  или радиоактивный изотоп  $^{57}\text{Co}$ . Всего же применяют более 20 изотопов. Р. м. а. применяют в физике твердого тела и материаловедении.

Лит.: Марон Р. С., Позняк А. Л., Шущевский С. С. Аппаратура для исследования электронного парамагнитного резонанса. Л., 1968; Туров Е. А., Петров М. П. Ядерный магнитный резонанс в ферро- и антиферромагнетиках. М., 1969; Шпинель В. С. Резонанс гамма-лучей в кристаллах. М., 1969; Дехтяр И. Я., Немощкаленко В. В. Электронная структура и электронные свойства переходных металлов и их сплавов. К., 1971; Боровик Е. С., Мильнер А. С., Еременко В. В. Лекции по магнетизму. Х., 1972; Альтшулер С. А., Козырев Б. М. Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп. М., 1972; Гуревич А. Г. Магнитный резонанс в ферритах и антиферромагнетиках. М., 1973; Иёше А. Ядерная индукция. Пер. с нем. М., 1963; Роуланд Т. Дж. Ядерный магнитный резонанс в металлах. Пер. с англ. М., 1964; ЯМР и ЭПР-спектро-

скопии. Пер. с англ. М., 1964; Вертгейм Г. Эффект Мёссбауэра. Пер. с англ. М., 1966.

И. Я. Дехтяр, В. И. Шевченко.

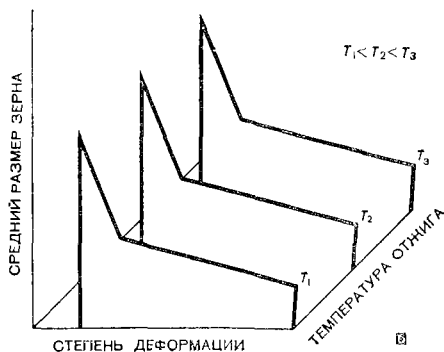
## РЕЗОНАНСНЫЙ МЕТОД ДЕФЕКТОСКОПИИ

— метод *дефектоскопии*, основанный на зависимости собственных резонансных частот упругих колебаний, возбуждаемых в изделии, от его толщины и наличия в нем дефектов; один из методов *ультразвуковой дефектоскопии*. Для осуществления контроля в изделии создают стоячие волны, возникающие в результате интерференции вводимых в него иммерсионным либо др. методами ультразвуковых колебаний (с частотной модуляцией или без нее) и колебаний, отраженных от границы «изделие — окружающая среда». При совпадении собственной частоты колебаний изделия и частоты возбужденных в нем упругих колебаний возникает резонанс, момент достижения которого регистрируют на экране осциллографа. Для Р. м. д. используют дефектоскоп 86-ИМ-3, а также толщинометры ИРТ-2, УРД-3, ВЧ-8Р, УЗТ-4, УЗТ-5 и др. Р. м. д. применяют в основном для измерения толщины изделий, к-рую рассчитывают по формуле  $d = n\lambda/2 = nv/2f$ , где  $n$  — порядок гармоник (при резонансе  $n = 1$ );  $\lambda$  — длина волны;  $v$  — скорость распространения волн в материале изделия;  $f$  — частота ультразвуковых колебаний. Кроме того, этим методом выявляют несплошности в *биметаллических материалах*, расслоения в многослойных конструкциях, а также зоны *межкристаллитной коррозии*.

Лит.: Соколов В. С. Дефектоскопия материалов. М.—Л., 1961; Денель Д. К. Дефектоскопия металлов. М., 1972. А. Ф. Богданова, С. А. Божко.

**РЕКРИСТАЛЛИЗАЦИОННЫЙ ОТЖИГ** — отжиг материала, при котором его нагревают до температуры, обеспечивающей протекание *рекристаллизации*. Является *отжигом* первого рода, если не сопровождается фазовыми превращениями. Если же происходят полиморфные превращения (см. *Полиморфизм*), Р. о. упрочненного материала является уже отжигом второго рода и результирующий размер зерен зависит от того,

температурного интервала полиморфного превращения (см. *Перекристаллизация*). Режим Р. о. для деформированных материалов выбирают с помощью диаграмм рекристаллизации (рис.). Простейшие диаграммы изображают зависимость т-ры начала рекристаллизации  $T_R^{Н}$  от степени деформации при заданной длительности обработки (рис. , а). Обычно на таких диаграммах изображают и зависимость т-ры конца рекристаллизации  $T_R^{К}$  от степени деформации. Более полную информацию содержат трехмерные диаграммы рекристаллизации (рис., б), на к-рых изображают зависимость ср. величины или ср. площади зерна от степени деформации и т-ры обработки. Чтобы определить истинную величину деформации, в образцах нарезают отверстия и ввинчивают в них винты, изготовленные из того же материала. После деформирования и Р. о. образцы разрезают вдоль направления деформирования, изготавливают *металлографические шлифы* (см. *Металлографический ана-*





лия) и определяются местными величинами истинной деформации по изменению шага винтов. Средний размер зерна определяют на тех же участках шлифа.

Высокопрочные материалы деформируют при повышенной т-ре, близкой, а иногда и совпадающей с т-рой последующей обработки. В таких случаях на диаграмме рекристаллизации указывают т-ру деформирования (диаграммы рекристаллизации второго типа). Сложнолегированные материалы после горячего деформирования подвергают заключительной *термической обработке*. В этом случае строят диаграммы рекристаллизации третьего типа, к-рые показывают величину зерна как после горячего деформирования, так и после заключительного нагрева. На таких диаграммах иногда спец. значками наносят тип металлографической структуры (равно- и одноосность зерен, наличие двойников и др.). Кинетика рекристаллизации очень чувствительна к составу микропримесей. Вследствие этого диаграммы рекристаллизации, разработанные для одной партии материала данного номинального состава, лишь приблизительно описывают поведение др. партий того же материала, и режимы Р. о. перподически уточняют с помощью металлографического или *рентгеноструктурного анализа*. Р. о. применяют для снижения плотности дефектов в кристаллах, изменения структуры и создания полиздрической структуры поликристаллических материалов, приведения физико-механических свойств материалов к уровню, характеризующему неупрочненное (отожженное) состояние.

Лит.: Рогольберг И. Л., Шпичинецкий Е. С. Диаграммы рекристаллизации металлов и сплавов (Справочник). М., 1950; Бочвар А. А. Металловедение. М., 1956; Губкин С. И. Пластическая деформация металлов, т. 3. М., 1961; Бережковский Д. И. Новый тип диаграммы рекристаллизации и методики их построения. «Заводская лаборатория», 1964, № 12; Горелик С. С. Рекристаллизация металлов и сплавов. М., 1967; Лариков Л. Н., Белякова М. Н. Влияние степени деформации на кинетику рекристаллизации. «Металлофизика», 1976, в. 67.

**РЕКРИСТАЛЛИЗАЦИЯ** (от лат. re... — приставка, означающая обратное или повторное действие, и кристаллизация) — образование и

рост новых зерен (кристаллов) в монокристалле или поликристалле без изменения кристаллической решетки. Исследована в конце 19 в. Сопровождается уменьшением поверхности *границ зерен* в переходом веществ в более термодинамически устойчивое состояние. Скорость ее определяется скоростями образования и роста зерен, получивших назв. центров рекристаллизации. Различают Р. первичную (обработки), сопутствующую и вторичную. **Первичная Р.** происходит при нагреве пластически деформированных материалов с образованием ее центров в наиболее искаженных участках кристаллической решетки (в поликристаллах — преим. на границах зерен). В процессе первичной Р. исходные зерна с повышенной плотностью дефектов кристаллической решетки заменяются новыми, более совершенными и с иной кристаллографической ориентацией. Вместе с тем существенно изменяются текстура материала, его мех. св-ва, *электрическое сопротивление*, термоэдс, тепло-содержание, удельный объем и др. физ. св-ва, приближаясь к свойствам, характерным для недеформированного материала. В слабо деформированных поликристаллах первичная Р. может произойти и при перемещении границ некоторых исходных зерен. Как и во время роста центров Р., перемещающаяся высокоугловая граница зерна освобождает объем, через к-рый проходит, от дефектов кристаллической решетки, становясь для них стоком. Повышение степени деформации приводит к увеличению скорости образования и роста центров первичной Р. Так же влияет и повышение т-ры *отжига*. Эти зависимости имеют сложный характер, но иногда поддаются аналитическому описанию. Так, зависимость скорости роста центров Р. от степени деформации часто аппроксимируется степенным законом, а от температуры — экспоненциальным. Зависимость ср. размера зерен стали и сплавов от степени пластической деформации и т-ры отжига представляют в виде т. н. диаграмм рекристаллизации (см. Рекристаллизационный

отжига). Миним. т-ру, при которой скорость первичной Р. поддается практическому определению (напр., микроскопическим анализом и рентгеноструктурным анализом), наз. т-рой, или порогом рекристаллизации. Согласно правилу А. А. Бочвара, у сильно деформированных технически чистых металлов т-ра Р. составляет примерно 1/3 абс. т-ры плавления, а у сталей и сплавов она существенно выше. Предварительный возврат кристаллов снижает скорость Р., особенно в металлах и сплавах с объемноцентрированной кубической решеткой (см. Структура металла) и высокой энергией дефектов упаковки (см. Дефекты в кристаллах). В таких материалах отжиг после небольшого деформирования приводит лишь к полигонизации. Степень возврата перед Р. может быть уменьшена увеличением скорости нагрева деформированного материала до т-ры отжига. Облучение деформированных металлов нуклонами снижает скорость первичной Р., а иногда предотвращает ее. С о б и р а т е л ь н а я Р. характеризуется ростом зерен, возникших в результате первичной Р., электрохим. осаждения, кристаллизации из газовой или жидкой фазы, а также при спекании кристаллических порошков. Она происходит вследствие роста одних зерен, обычно более крупных, за счет других и приводит к уменьшению общей протяженности границ зерен при сохранении типа распределения зерен по размерам. Собираательная Р. обусловливается понижением поверхностной энергии не только в результате уменьшения общей протяженности границ зерен, но и вследствие уравнивания поверхностного натяжения на стыках зерен (образование тройных стыков зерен с углами между границами, близкими к  $120^\circ$ ). Скорость ее уменьшается при снижении т-ры отжига и увеличении ср. размера зерен. В листовых и проволочных материалах предельный размер зерна, достигаемый в результате собирательной Р., ограничен толщиной листа или проволоки. Примеси, особенно в виде дисперсной фазы, тормозят первичную и собирательную Р. и являются

причиной вторичной Р. — аномального роста отдельных крупных зерен, приводящего к существенному изменению типа распределения зерен по размерам. Размер аномальных зерен ограничен лишь в направлениях, совпадающих с миним. размерами полубабриката (листа, проволоки). При вторичной Р. может образоваться и монокристалл, но чаще она приводит лишь к огрублению структуры (разнозернистости). Повышенной склонностью к разнозернистости вследствие перегрева при термической обработке обладают, напр., углеродистые стали, раскисленные алюминием. Вторичная Р. возникает и при отжиге некоторых чистых металлов с резко выраженной текстурой первичной Р. Если кристал. материалы деформировать при повышенных т-рах, происходит особая Р. — динамическая. Возникшие в процессе ее зерна характеризуются развитой субструктурой, т. е. они менее совершенны, чем зерна, возникшие при первичной Р., напр. при медленном охлаждении горячедеформированного металла. Динамическая Р. более характерна для металлов и сплавов с кубической или гексагональной плотноупакованной структурой и низкой энергией дефектов упаковки. При сильной деформации она наблюдается и в материалах с объемноцентрированной кубической структурой, напр. в сталях ферритного класса. Р. используют при термической обработке металлов и сплавов. При отсутствии полиморфных превращений в металлах или рекристаллизации в сплавах первичная Р. является единственным доступным способом изменения микроструктуры и физико-механических св-в. У металлов VIa подгруппы периодической системы элементов (хрома, молибдена, вольфрама), а также у сплавов на их основе Р. обычно снижает пластичность и повышает порог хладноломкости (см. Хладостойкость). Р. может ускорить ползучесть материалов при высоких рабочих т-рах, вследствие чего рациональным легированием жаропрочных материалов стремятся подавлять ее.

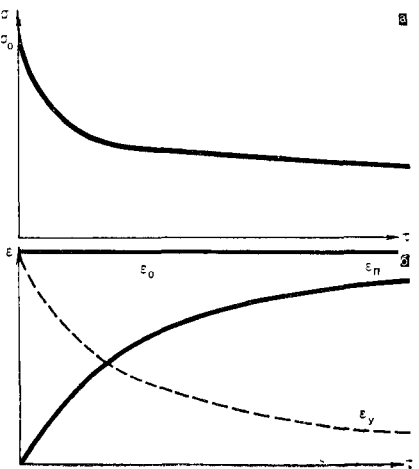
Лит.: Л а р и к о в Л. П. Отдых, полигонизация, рекристаллизация и рост зерен. В кн.: Г е р ц и к е н С. Д. и др. Физические основы прочности и пластичности металлов. М., 1963; Г о р е л и

С. Рекристаллизация металлов и сплавов. М., 1967; Лариков Л. Н. Механизм влияния легирующих элементов на процессы разупрочнения сплавов при повышенных температурах. В кн.: Легирование и свойства жаропрочных сплавов. М., 1974; Бурке Дж. Е., Тарнбалл Д. Рекристаллизация и рост зерен. В кн.: Успехи физики металлов, № 1. Пер. с англ. М., 1956; Возврат и рекристаллизация металлов. Пер. с англ. М., 1966.

Л. Н. Лариков.

**РЕЛАКСАЦИЯ** (лат. *relaxatio* — уменьшение, ослабление) — установление термодинамического, а следовательно, и статистического равновесия в физической или физико-химической системе. В процессе Р. макрохарактеристики св-в системы приближаются к равновесным значениям. Известна Р. механических, электрических, магнитных и др. свойств в металлах и их сплавах, в неорганических *стеклах* и др. материалах. В технике наиболее важна релаксация напряжений (или мех. релаксация), т. е. уменьшение напряжений в упругонапряженном твердом материале (металле, сплаве и др.) при его неизменных (в направлении действующих сил) линейных размерах (рис., а). При Р. напряжений суммарная деформация  $\epsilon_0$ , состоящая из упругой  $\epsilon_y$  и пластической  $\epsilon_p$ , остается постоянной и равна начальной (рис., б). Соотношение же между упругой и пластической деформацией

Зависимость напряжения (а) и деформации (б) от времени при релаксации напряжений ( $\epsilon_p$ ,  $\epsilon_y$  и  $\epsilon_0$  — соответственно пластическая, упругая и суммарная деформации).



изменяется, поскольку величина пластической деформации увеличивается при одновременном и равном уменьшении величины упругой (и уменьшении напряжения  $\sigma_0$ ). Различие между Р. напряжений и ползучестью состоит в том, что при Р. напряжения уменьшаются, а суммарная деформация остается постоянной, тогда как при ползучести деформация изменяется, а напряжения или нагрузки постоянны. В связи с тем, что при Р. напряжений максимально возможная величина пластической деформации ограничена и значительно меньше, чем при ползучести, Р. напряжений можно рассматривать как ограниченную ползучесть. Р. напряжений наиболее интенсивно протекает в начальный период, сразу после приложения нагрузки (первый период), затем процесс замедляется (второй период). Если материал при определенной т-ре склонен к структурным превращениям, происходящим с уменьшением объема, могут наблюдаться аккумуляция (увеличение) и инвариация (постоянство) напряжений. Интенсивность процесса Р. напряжений (изменения напряжений во времени) определяется в основном начальным напряжением  $\sigma_0$ , временем  $\tau$  и т-рой  $t$ . При данном уровне начального напряжения скорость Р. уменьшается с течением времени и возрастает с т-рой. Р. наблюдается как при комнатной и высокой, так и при отрицательной т-ре. Различают Р. напряжений низкотемпературную (до  $0,25t_{пл}$ ), среднетемпературную ( $0,25-0,5t_{пл}$ ) и высокотемпературную (выше  $0,5t_{пл}$ ). Способность материала противостоять уменьшению напряжений наз. релаксационной стойкостью. Обычно ее оценивают напряжением  $\sigma_\tau$  (в кгс/мм<sup>2</sup> или в процентах от  $\sigma_0$ ), оставшимся в материале через заданное время  $\tau$ , или падением напряжения  $\Delta\sigma_\tau$  за то же время ( $\Delta\sigma_\tau = \sigma_0 - \sigma_\tau$ ). Иногда релаксационную стойкость оценивают условным (техническим) «пределом релаксации» — величиной напряжения, отсекаемого па оси начальных напряжений при обра-

ботке и последующей экстраполяции экспериментальных данных в координатах начальное напряжение — падение напряжений. Различают Р. напряжений при растяжении, сжатии, изгибе, кручении и их сочетаниях, применяя в соответствии с этим различные методики испытаний. Релаксационную стойкость исследуют, как правило, на спец. установках или на моделях, состоящих, напр., из фланцев и болта с гайкой. В установках постоянство суммы упругой и пластической деформации (осн. условие Р. напряжений) достигается автоматически или (иногда) ручным регулированием. Широко применяют метод, по которому релаксационную стойкость исследуют на кольцах равного сопротивления изгибу. Чтобы воспроизвести рабочие условия, испытания на Р. напряжений проводят также при циклическом изменении т-ры, при многократном и знакопеременном нагружении. Косвенным признаком высокой релаксационной стойкости служит большое значение предела упругости  $\sigma_{\text{уп}}$  или предела текучести  $\sigma_{\text{т}}$ . При комнатной или близкой к ней т-ре релаксационная стойкость высока у сталей перлитного класса, легированных кремнием, панадием и хромом, у спец. бронз (напр., у бериллиевой бронзы). При умеренно повышенных рабочих т-рах достаточно релаксационная стойкость у нек-рых титановых и медно-никелевых сплавов и у мартенситно-старееющих сталей; при более высоких т-рах — у 12%-ных хромистых сталей и аустенитных (см. Аустенит) хромоникелевых сталей; при наиболее высоких т-рах — у никель-хромовых сплавов. Сохранение достаточной релаксационной стойкости с повышением т-ры косвенно указывает на высокую жаропрочность материала. Р. напряжений нежелательна для крепежных деталей (шпильки, болты), цилиндрических и плоских пружин, деталей различных тугих посадок и др. изделий. В таких изделиях напряжения создают искусственно, чтобы обеспечить норм. эксплуатацию узлов машин и приборов. Выбирая величину на-

чального напряжения, соблюдают условия  $\sigma_0 \leq \sigma_{\text{уп}}$  и  $\sigma_0 \leq \sigma_{\text{т}}$ . В то же время Р. напряжений устраняет нежелательные «технологические» напряжения, к-рые возникают в материале в процессе изготовления и обработки изделий (напр., в сварных соединениях, в изделиях, получаемых холодным штампованием) и могут привести к недопустимому изменению формы во время эксплуатации. Лит.: Одинг И. А. [и др.]. Теория ползучести и длительной прочности металлов. М., 1959; Гинцбург Я. С. Ограниченная ползучесть деталей машин. Л., 1968; Борздыка А. М., Гецов Л. В. Релаксация напряжений в металлах и сплавах. М., 1972. А. М. Борздыка.

**РЕЛИТ** — эвтектическая смесь монокрибида и полукрибида вольфрама. Впервые применен (как литой карбид вольфрама) в 30-х гг. 20 в. Содержит 95—96% W, общего углерода 3,6—4%, свободного углерода не более 0,1%. Р. более тверд (микротвердость 2400—3000 кгс/мм<sup>2</sup>) и хрупок по сравнению с монокрибидом вольфрама, обладает высокой износостойкостью. Получают Р. сплавлением (при т-ре около 3000° С) вольфрамового порошка, сажи и отходов его производства в графито-трубчатых печах с последующей отливкой в формы или центробежной отливкой, дроблением и рассеиванием. Выпускают Р. в виде крупки марки З (зерновой), а также в виде электродов — трубочек из малоуглеродистой стали, заполненных крупкой, — марки ТЗ (трубчатозерновой). Поскольку св-ва литых карбидов вольфрама сохраняются, вваривание Р. в поверхность инструмента повышает твердость и износостойкость наплавленного слоя. Р. применяют для армирования бурового инструмента, для наплавки режущих машин, разрабатывающих мерзлый грунт, щек дробилок, зубьев экскаваторов и других быстрознашивающихся деталей машин.

Лит.: Раковский В. С., Самсонов Г. В., Ольхов И. И. Основы производства твердых сплавов. М., 1960; Шеенко И. Н., Орешкин В. Д., Репкин Ю. Д. Современные наплавочные материалы на основе тугоплавких соединений. К., 1970; Киффер Р., Бенезовский Ф. Твердые сплавы. Пер. с нем. М., 1971. В. К. Витряков.

**РЕЛЬСОВАЯ СТАЛЬ** — сталь, отличающаяся высокой прочностью и износостойкостью. Используется со второй половины 19 в. Применяется для

готовления рельсов. Различают Р. с. бессемеровскую марок НБ61 и НБ65 (см. также *Бессемеровская сталь*) и мартеновскую марок М71, М75 и М76 (см. также *Мартеновская сталь*) (табл. 1). Большую часть рельсов (85%) изготовляют из основной спокойной мартеновской стали. Бессемеровскую Р. с. получают в конверторах емкостью 24 т, заканчивая продувку чугуна при содержании 0,5—0,55% С. Затем ее раскисляют жидким ферромарганцем, ферросилицием и алюминием (200 г/т) и разливают сверху в изложницы, уширенные кверху; масса слитков 4,35 т. Мартеновскую Р. с. выплавляют в мартеновских печах емкостью 400—450 т скрап-рудным процессом (жидкого чугуна в шихте содержится 65—75%). Предварительно ее раскисляют в печи ферромарганцем или силикомарганцем, а затем окончательно — в ковше 45%-ным ферросилицием и алюминием (300—400 г/т). Сталь разливают из 200—

220-тонных ковшей сверху в изложницы, уширенные кверху, с утепленными прибыльными надставками; масса слитков 8,3—8,4 т. Головную и донную части слитков обрезают соответственно на 15—16 и 1,5—2,0%, что обеспечивает высокое качество макроструктуры металла (поскольку нет следов усадочных раковин и рыхлот, подкорковых газовых пузырей и др. дефектов). Мартеновская Р. с., содержащая значительное количество углерода и марганца, отличается повышенной склонностью к образованию флокенов. Если  $\Sigma (C + 1/4 Mn) + 0,05 H_2 < 1,875$ , флокены не появляются. Предел прочности стали на растяжение в среднем 95—98 кгс/мм<sup>2</sup>, ее удлинение 7,5%, сужение ~ 10%. Высокая прочность обуславливает большую сопротивляемость стали износу и смятию. С увеличением  $\Sigma (C + 1/4 Mn)$

Таблица 1. Химический состав рельсовых сталей

Марка стали	Содержание элементов, %				
	C	Mn	Si	S	P
				не более	
НБ61	0,53—0,70	0,60—1,0	0,15—0,30	0,060	0,070
НБ65	0,56—0,75	0,60—1,0	0,15—0,30	0,060	0,070
М71	0,64—0,77	0,60—0,90	0,13—0,28	0,050	0,040
М75	0,67—0,80	0,75—1,05	0,13—0,28	0,045	0,035
М76	0,69—0,82	0,75—1,05	0,13—0,28	0,045	0,035

Примечание: В стали марок М75 и М76, выплавляемой из фосфористых чугунов на базе руд Керченского месторождения, допускается до 0,040% Р, до 0,050% S и до 0,15% As.

Таблица 2. Термическая обработка и свойства рельсовой мартеновской стали

Термическая обработка	$\sigma_B$ , кгс/мм <sup>2</sup>	$\sigma_T$ , кгс/мм <sup>2</sup>	$\sigma_{-1}$ , кгс/мм <sup>2</sup>	$\delta_5$ , %	$\psi$ , %	$\alpha_H$ , кгс·л/см <sup>2</sup>		ПВ
						+20° С	—40° С	
Печной нагрев до т-ры 850° С, объемная закалка в масле, печной отпуск при т-ре 450° С в течение 2 ч	120—135	80—98	50	7—12	28—45	3,2—4,2	1,1—2,8	331—388
Индукционный нагрев головки рельса до т-ры 950° С, закалка водовоздушной смесью с самоотпуском при т-ре 450° С	125—140	84—103	56	10—14	28—42	3,2—4,2	1,2—2,5	331—388
Без упрочняющей термообработки после прокатки	84—105	50—60	35	4—9	6—14	0,8—2,0	0,5—1,0	240—270

от 0,73 до 0,99% величина износа уменьшается от  $224,2 \cdot 10^{-3}$  до  $74,5 \cdot 10^{-3}$  мм<sup>3</sup>. Износостойкость стали настолько высока, что она практически перестала быть фактором, определяющим срок эксплуатации рельсов. Несмотря на сравнительно высокую статическую прочность мартеновская Р. с. стандартного состава без упрочняющей термической обработки отличается недостаточной усталостной и особенно контактно-усталостной прочностью ( $\sigma_{-1} = 35$  кгс/мм<sup>2</sup>), что при больших нагрузках вызывает выколы металла головки рельса, поперечные трещины в головке и др. дефекты. Для улучшения комплекса св-в и особенно выносливости сталь упрочняют объемной закалкой в масле с последующим отпускком или поверхностной закалкой (головки рельса) с индукционным (частота тока 2500 гц) или печного нагрева. Упрочняющая термообработка повышает мех. св-ва стали (табл. 2 с. 303) и эксплуатационную стойкость рельсов в полтора раза. Износ резко уменьшается с повышением твердости до 35—37 HRC (рис.). Глубина слоя, закаленного с нагрева токами высокой частоты, около 12 мм, его конфигурация симметрична по периметру головки рельса. Структура металла после закалки — сорбит. Для повышения чистоты (т. е. уменьшения содержания газов и неметаллических включений) мартеновскую Р. с. раскисляют силико-кальцием (~3,0 кг/т), модифицируют феррованадием (~1,0 кг/т) без алюминия, используют внепечное рафинирование в ковше — вакуумирование, продувку инертными газами (аргоном, азотом), обработку синтетическими шлаками. В результате обработки жидкими синтетическими шлаками количество сульфидных неметаллических включений уменьшается прибл. в четыре раза, окисных — прибл. в два раза, повышается также пластичность и уменьшается анизотропия стали:  $\psi_{\text{поп}}/\psi_{\text{прод}}$  увеличивается от 0,56 до 0,76;  $a_{\text{н}}^{\text{поп}}/a_{\text{н}}^{\text{прод}}$  — от 0,59 до 0,88. Кроме того, сталь легируют хромом, марганцем, кремнием, ванадием и тита-

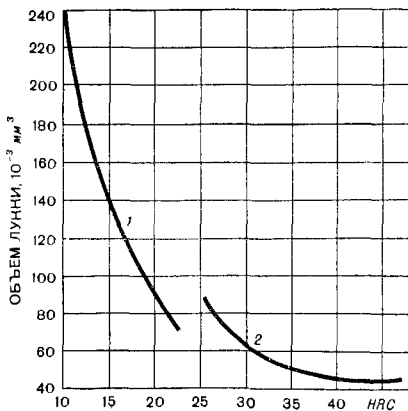
ном. Созданы рельсы из низколегированной хромистой (0,65—0,78% С; 0,5—1,0% Cr) и кремнистой (0,69—0,80% С; 0,6—0,9% Si) сталей. Для изготовления рельсов используют также кислородно-конверторную сталь, к-рая по важнейшим физико-мех. св-вам не уступает мартеновской стали, а по некоторым (пластичности, выносливости, «живучести») превосходит ее. Хим. состав бессемеровских Р. с. марок НВ61 и НВ65 приведен соответственно в ГОСТах 5633—51 и 16852—71, мартеновских Р. с. марок М71, М75 и М76 — соответственно в ГОСТах 4224—54, 6944—63 и 8160—63.

Лит.: Казарновский Д. С. Разработка оптимального состава и режима термической обработки легированной стали для железнодорожных рельсов. В кн.: Вопросы производства и исследования железнодорожных рельсов. М., 1960; Казарновский Д. С. [и др.]. Разработка, освоение и внедрение низколегированной стали для железнодорожных рельсов тяжелых типов. «Сталь», 1965, № 4; Производство и термическая обработка железнодорожных рельсов. М., 1972.

Д. С. Казарновский.

**РЕНАТЫ** — соли ренатных кислот (ренатной-6 и ренатной-7, или перренатной). Впервые получены (1925) нем. химиками В. и И. Нодда. Различают ренаты-5, ренаты-6 и ренаты-7. Ренаты-6 типа  $K_2ReO_4$  — зеленого цвета, малостойки в водном растворе. Их получают преим. восстановлением ренатов-7 (или перренатов) либо нагреванием двуокиси

Зависимость износа (объема лунки) рельсовой мартеновской стали после прокатки (1) и после закалки с нагрева токами высокой частоты (2) от твердости.



рения с избытком карбоната щелочно-го металла при ограниченном досту-пе воздуха. В водном растворе они разлагаются на ренаты-7 и ренаты-4 (или двуокиси рения). Ренаты-5 типа  $MReO_3$  получают сплавлением рена-тов-7 с двуокисью рения и гидро-окисью щелочного металла. При охлаждении на воздухе ренаты  $MReO_3$ , где М — натрий, калий, рубидий и цезий, окисляются в ренаты  $M_2ReO_4$ . Ренаты-7 отличаются высо-кой *термостойкостью* (напр., ренат  $KReO_4$  плавится при т-ре  $518^\circ C$  и кипит при т-ре  $1370^\circ C$ ), бесцветны (для неокрашенных катионов). Рена-ты-7 многих металлов, в том числе п редкоземельных, растворимы в воде и в полярных органических рас-творителях, но несколько хуже, чем перманганаты (см. *Манганаты*); например, растворимость рената  $Ca(ReO_4)_2$  при т-ре  $30^\circ C$  равна  $210,4 \text{ г}$  на  $100 \text{ г}$  воды. Малораствори-мы Р. таллия, калия, рубидия, цезия и серебра (напр., растворимость рена-та  $KReO_4$  при т-ре  $30^\circ C$  равна  $1,47 \text{ г}$  на  $100 \text{ г}$  воды). Ренаты-7 щелоч-ных металлов, за исключением рената  $LiReO_4 \cdot 2H_2O$ , кристаллизуются без воды, щелочноземельных метал-лов — в виде кристаллогидратов  $M(ReO_4)_2 \cdot 4H_2O$ . Ренаты-7 получают сплавлением порошка металлическо-го рения со щелочами в токе кисло-рода, действием ренатной-7 к-ты на окиси, гидроокиси или карбонаты соответствующих металлов, а также сплавлением  $Re_2O_7$  с солями летучих к-т или окислами металлов, напр. ренат  $La(ReO_4)_3$  получают растворе-нием карбоната лантана в ренатной-7 к-те. Труднорастворимые ренаты-7 получают обменными реакциями меж-ду соответствующими солями и рена-том-7 натрия. Соли орторенатной-7 к-ты ( $H_2ReO_5$ ) — т. н. мезоперренаты — получены для щелочных и ще-лочноземельных металлов, напри-мер  $Ba_3(ReO_5)_2$ , их окраска от зеле-ной до красной. Они образуются при

сплавлении металлического рения, двуокиси рения с гидроокисью метал-ла при наличии воздуха, перекиси металла, хлората или нитрата калия. Ренаты-7 аммония и калия, как и  $Re_2O_7$ , используют для получения порошкообразного рения, восстанавли-вая их водородом.

*Лит.:* О б о л о н ч и к В. А. Рений. К., 1961; Рений. Труды Всесоюзного совеща-ния по проблеме рения. М., 1961; Л е б е д е в К. Б. Рений. М., 1963; Рений. Труды II Всесоюзного совещания по проблеме ре-ния. М., 1964; Металлургия рения. Труды III Всесоюзного совещания по проблеме рения, ч. 1. М., 1970; Д р у ц е И. Рений. Пер. с англ. М., 1951. [А. М. Голуб.]

**РЕНИЕВЫЙ ПОРОШОК** — мелкие частицы рения неправильной формы. Промышленное произ-во Р. п. нача-лось (1930) в Германии. В СССР вы-пускают Р. п. марок Re-1 (повы-шенной чистоты) и Re-2 (табл.). Порошок марки Re-1 — серого цве-та, средний размер частиц  $1 \text{ мкм}$  ( $60\text{--}90\%$ ), насыпная масса  $2,5\text{--}2,7 \text{ г/см}^3$ . Порошок марки Re-2 — серого цвета, состоит из крупных зерен. Основной способ получения Р. п. — восстановление водородом перрената аммония (получаемого в очень чистом виде растворением тех-нического рения в чистой азотной к-те):  $2NH_4ReO_4 + 7H_2 \rightarrow 2NH_3 + 2Re + 8H_2O$ . Этим способом полу-чают более чистый металл (образую-щийся аммиак легко удалить), чем при использовании в качестве сырья перрената калия (удаление калия сопряжено с определенными труд-ностями). Разработан также электро-литический способ получения Р. п. из серноокислых растворов, содержа-щих  $100 \text{ г/л}$  перрената аммония или  $50 \text{ г/л}$  перрената калия. Плотность тока  $100\text{--}200 \text{ а/дм}^2$ ; катодом служит танталовая пластина, анодом — пла-тиновая. Из Р. п. получают соли ре-ния, а также хим. соединения с ме-таллами (*металлиды*) и неметаллами

Химический состав ренийевого порошка

Марка порошка	Содержание элементов, %										
	Re	Fe	Ca	Mg	SiO <sub>2</sub>	Ni	Mo	O	Cu	Al	K
Re-1	Основа	0,004	0,001	0,002	—	—	—	0,1	0,001	—	—
Re-2	»	0,005	0,003	0,003	0,03	0,005	0,01	0,3	0,003	0,005	0,01

(сульфиды, селениды, теллуриды, силициды, бориды и др.). Из порошка марки Re-1 методами порошковой металлургии получают штабики компактного рения. Порошок марки Re-2 применяют гл. обр. в металлургии. Крупнозернистый порошок марки Re-2 брикетируют и плавят в электродуговой печи в среде аргона. Р. п. изготавливают по РТУ—6—4—63 п РЭТУ 88—59.

Лит.: Лесбелев К. В. Рений. М., 1963; Оболончик В. А. Рений. К., 1961; Справочник по редким металлам. Пер. с англ. М., 1965. В. А. Оболончик.

**РЕНИЙ** [Rhenium; от лат. назв. реки Рейн (Rhenus) в Зап. Европе], Re — хим. элемент VII группы *периодической системы элементов*; ат. н. 75, ат.м. 186, 207. Блестящий серый металл. В соединениях проявляет степени окисления от  $-1$  до  $+7$ . Известны изотопы Р. с массовыми числами от 182 до 191. Наиболее распространенные из них — стабильный изотоп  $^{187}\text{Re}$  (62,93%) и изотоп  $^{186}\text{Re}$  (37,07%). Существование Р. предсказал (1872) рус. химик Д. И. Менделеев. Открыли Р. (1925) нем. ученые В. Ноддак и И. Также при исследовании уральской платиновой руды. Начало пром. применения Р. относится к 50-м гг. 20 в. Рений — редкий рассеянный элемент. Кларк этого элемента в земной коре составляет приблизительно  $1,0 \cdot 10^{-7}$ . Собственных минералов не образует, сопутствует минералам молибдена, меди, платины, цинка, свинца и др. Кристаллическая решетка Р. гексагональная плотноупакованная с периодами  $a = 2,757 \text{ \AA}$ ;  $c = 4,456 \text{ \AA}$ ;  $c/a = 1,616$ . Плотность  $21,01 \text{ г/см}^3$ ;  $t_{\text{пл}}$   $3180^\circ \text{C}$ ;  $t_{\text{кип}}$   $5630^\circ \text{C}$ . Коэфф. теплопроводности  $0,14 \text{ кал/см} \cdot \text{сек} \cdot \text{град}$ ; удельная теплоемкость  $0,032 \text{ кал/г} \cdot \text{град}$ ; ср. коэфф. термического расширения (т-ра  $20-1000^\circ \text{C}$ )  $6,7 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$ ; удельное электрическое сопротивление  $19,3 \text{ мком} \cdot \text{см}$ ; температурный коэфф. электрического сопротивления  $3,9 \cdot 10^{-3} \text{ град}^{-1}$ . Работа выхода электронов  $4,8-5,1 \text{ эв}$ . Т-ра перехода в сверхпроводящее состояние  $1,7 \text{ К}$ . Р. парамагнитен. Модуль норм. упругости  $47\,000 \text{ кгс/мм}^2$ . Пластичен,

поддается деформированию в холодном состоянии и сильно упрочняется. Наклеп в 3,5 раза больше, чем у вольфрама и молибдена. Предел прочности отожженного Р. составляет 110, деформированного —  $225 \text{ кгс/мм}^2$ ; твердость отожженного Р. равна 250, деформированного —  $800 \text{ кгс/мм}^2$ ; удлинение отожженного Р. составляет 25, деформированного — 2%. Т-ра начала рекристаллизации при степени деформации 10% —  $1550^\circ \text{C}$ , 20% —  $1350^\circ \text{C}$ , 60% —  $1200^\circ \text{C}$ . Р. отличается высокой коррозионной стойкостью во влажной и агрессивной средах. Почти не растворяется в обычных условиях в серной и соляной к-тах. Легко растворяется в азотной к-те. Не окисляется на воздухе при обычной и невысокой т-рах, значительно окисляется на воздухе при  $t > 600^\circ \text{C}$  с образованием летучего окисла  $\text{Re}_2\text{O}_7$ . Образует соединения с бериллием, бором, фосфором, мышьяком, кислородом, серой, селеном, фтором, хлором, бромом и др. Стабильных карбидов и гидридов не образует. Для Р. характерны металлические соединения с переходными металлами — *хи-фазы*, *сигма-фазы* и *Лавеса фазы* со структурами типа  $\alpha$ -Mn,  $\beta$ -U и  $\text{MgZn}_2$ . Особенность Р. — высокая растворимость в переходных металлах с объемноцентрированной кубической решеткой, достигающая до 65 ат.%. В пром-сти используют гл. образом сплавы Р. с вольфрамом и молибденом. Р. (в области твердого раствора при содержании 30 ат.%) оказывает уникальное влияние на хром, молибден и вольфрам, повышая одновременно их прочность, пластичность и свариваемость, снижает т-ру перехода в хрупкое состояние, предотвращает охрупчивание после рекристаллизации — «рениевый эффект». Применяют также двойные и многокомпонентные сплавы с никелем, танталом, кобальтом и др. (см. *Ренийсодержащие сплавы*). Источниками пром. получения Р. служат молибденовые, медные и молибденовомедные концентраты, продукты их переработки, отходы переработки медистых сланцев и пром. воды. Металлический рениевый порошок получают восстановлением Р. из солей (перрената аммония) водородом; электрохим. выделением из растворов; термической дис-



Р. и его сплавы получают прессованием ренийевого порошка, спеканием и сваркой (штабики); дуговой и электроннолучевой плавкой (слитки); электроннолучевой зонной плавкой (монокристаллы). Полуфабрикаты из Р. (прутки, проволоку, фольгу) получают деформированием (ковкой, прокаткой, волочением) в холодном состоянии с частыми промежуточными отжигами либо с нагревом в вакууме. Товарные формы Р. и его сплавов — прутки, проволока, лента, фольга и т. п. Р. и его сплавы применяются в электронике — детали электровакuumных приборов (катоды, нагреватели и др.), электроконтакты, высокотемпературные термпары, упругие элементы — торсионы и растяжки микронных сенсоров прочностью  $350 \text{ кгс/мм}^2$ ; эффективные платинорениевые катализаторы в нефтеперерабатывающей промышленности. Перспективно применение Р. и его сплавов для создания тонкопленочных, высокоомных, стабильных и высокотемпературных резисторных микросхем измерительной техники и микроэлектроники, антифрикционных и особо прочных материалов, тензодатчиков, покрытий и др.

Лит.: Рений. Труды Всесоюзного совещания по проблеме рения. М., 1961; Лебедев К. Б. Рений. М., 1963; Рений. Труды II Всесоюзного совещания по проблеме рения. М., 1964; Савицкий Е. М., Тылкина М. А., Погова К. Б. Сплавы рения. М., 1965; Труды III Всесоюзного совещания по проблеме рения, ч. 2. Рений в новой технике. М., 1970; Тылкина М. А. Сплавы рения. В кн.: Физико-химия редких металлов.

М., 1972; Rhenium. Amsterdam — New York, 1962. Джаффи Р., Мейкат Д. Дж., Дуглас Р. У. Рений и тугоплавкие металлы платиновой группы. Пер. с англ. М., 1963. М. А. Тылкина.

**РЕНИЙСОДЕРЖАЩИЕ СПЛАВЫ** — сплавы, в состав которых входит рений. Применяются со второй половины 20 века. Различают сплавы в области твердых растворов рения в переходных металлах IV—VIIIа групп периодической системы элементов; сплавы, расположенные в средней части диаграммы состояния, и сплавы в области твердых растворов на основе рения. Наибольший практический интерес представляют сплавы в области твердых растворов рения в переходных металлах. Легирование рением приводит к существенному изменению физико-хим. свойств молибдена, вольфрама, хрома, никеля, тантала, ниобия, титана, кобальта и др. металлов, позволяя получать конструкционные материалы с требуемыми специфическими св-вами. При легировании рением молибдена, вольфрама и хрома наблюдается аномальное явление, получившее название «рениевого эффекта», — легирование не только повышает прочностные характеристики, но и улучшает низкотемпературную пластичность. Наибольший пластифицирующий эффект наблюдается при макс. содержании рения в области твердых растворов, примерно равном 30—35 ат. % Re. Эффект этот связан

Химический состав и свойства ренийсодержащих сплавов

Содержание элементов, %			$\sigma_B$ , кгс/мм <sup>2</sup>				$\delta$ , %		
Re	W	Mo	Отожженный	Деформированный			Отожженный	Деформированный	
			20° C	20° C	1500° C	1800° C	20° C	1500° C	1800° C
30	70	—	140	272	34,1	11,3	—	7,0	5,6
25	75	—	119	271	30	15,9	2	6,7	9,0
50	—	50	95	178	15,2	6,0	4	9,0	25
40	—	60	84	153	13,6	6,2	—	13,5	16
40	40	20	125	185	21	11,8	0	13,5	22
29	57	14	98	129	26	9,3	2	7,2	6
31	45	24	90	113	24	8,6	6	8,0	15
33	33	34	92	124	21	9,3	10	7,0	23,5

с изменением в результате легирования электронного строения, приводящим к снижению напряжения Пайерлса — Набарро, уменьшению энергии дефекта упаковки и развитию дополнительного механизма деформации — двойникования. При легировании молибдена пластифицирующий эффект особенно существен, поскольку в результате легирования увеличивается модуль сдвига. Наиболее распространение получили сплавы молибдена и вольфрама с рением (см. *Молибдена сплавы, Вольфрама сплавы*). Для этих сплавов (табл. с. 307) характерны высокая прочность и жаропрочность в сочетании с высокой пластичностью и технологичностью, хорошая свариваемость, сохранение пластичности после рекристаллизации, высокие эмиссионные характеристики, повышенное омическое сопротивление и пониженный температурный коэфф. электрического сопротивления. Р. с. изготавливают методом вакуумной дуговой или индукционной плавки либо методами порошковой металлургии, обрабатывают прессованием, ковкой, прокаткой или волочением. Так, сплав молибдена с рением (50%) может быть прокатан на 90% при комнатной т-ре. Уникальные св-ва обусловили применение сплавов молибдена и вольфрама с рением при изготовлении электроконтактов, катодов и анодов магнетогидродинамических генераторов, нагревателей электровакуумных приборов, высокотемпературных термопар, упругих элементов для подвесов нивелиров, торсионных подвесов для гироскопов и др. Вольфрамрениевую проволоку типов ВР5/ВР20 и ВР10/ВР20 (цифра соответствует содержанию рения в процентах) используют для изготовления термопар. Проволока второго типа более пластична, но у нее меньше термоэдс. Применение сплавов в качестве упругих элементов связано с возможностью достичь высокой прочности деформированной проволоки при высоком значении характеристик упругости. Прочность тройных сплавов молибден — вольфрам — рений превышает прочность сплава рения с молибденом, однако она вы-

же, чем прочность сплава рения с вольфрамом. Прочность сплавов рения с молибдепом и рения с вольфрамом повышают дисперсионным упрочнением, сохраняя низкотемпературную пластичность. На основе системы никель — рений разработаны сплавы с высокой жаро- и вибропрочностью и высокими эмиссионными характеристиками в сочетании с хорошей технологичностью, используемые в качестве кернов окисных катодов. Сплавы тантала с рением обладают высокой жаропрочностью в сочетании с хорошей технологичностью. Из них изготавливают проволоку, фольгу и трубы. Сплавы, расположенные в средней части диаграммы состояния, представляют собой по структуре и свойствам хим. соединения типа *сигма-фазы*, х-и или ламбда-фаз. Эти сплавы, обладающие высокой твердостью и хрупкостью, используют в качестве катодных, полупроводниковых, сверхпроводниковых и др. материалов с особыми физ. св-вами. Сплавы в области твердых растворов на основе рения характеризуются существенным изменением св-в рения при легировании, поскольку области твердых растворов очень узки почти для всех металлов. Это позволяет получать сплавы с особыми физ. св-вами. Лит.: Савицкий Е. М., Тылкина М. А., Поварова К. В. Сплавы рения. М., 1965; Трефилов В. И., Мильман Ю. В., Фирстов С. А. Физические основы прочности тугоплавких металлов. К., 1975; Качери С. Н. [и др.]. Особенности влияния рения на дислокационную структуру и механические свойства молибдена. В кн.: Структура и свойства жаропрочных металлических материалов. М., 1970; Титц Т., Уилсон Дж. Тугоплавкие металлы и сплавы. Пер. с англ. М., 1969. Ю. В. Мильман.

**РЕНТГЕНОВСКАЯ ДЕФЕКТОСКОПИЯ**, рентгенодефектоскопия — дефектоскопия, основанная на просвечивании материалов рентгеновским излучением. Применяется с начала 20 в. Высокая проникающая способность рентгеновского излучения (электромагнитных волн диапазона  $800 \div 10^{-4} \text{ \AA}$  или  $8 \cdot 10^{-6} \div 8 \cdot 10^{-12} \text{ см}$ ) зависит от рода просвечиваемого материала (атомной массы, плотности), интенсивности и длины волн излучения, от вида, размеров и места расположения дефектов. Способность рентгеновского излучения по-разному проникать

сквозь различные материалы обуславливает светотеневую контрастность изображений. Р. д. основана на законе ослабления интенсивности рентгеновского излучения  $I = I_0 e^{-\mu x}$ , где  $I$  — интенсивность излучения, проникшего в слой (толщиной  $x$  см) исследуемого материала;  $I_0$  — интенсивность излучения на поверхности исследуемого материала (если поглощающего слоя нет);  $\mu$  — линейный коэфф. ослабления интенсивности в

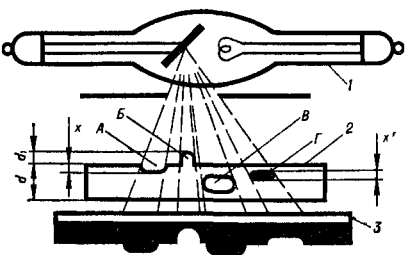
лие (его толщина  $d$ ), а за ним — индикатор действия рентгеновских лучей, напр. чувствительную фотопленку. В изделии есть несколько мест (объемов), отличающихся от соседних либо толщиной, либо плотностью. Так, на участке  $A$  есть впадина (ее глубина  $x$ ), на участке  $B$  — выпуклость (высотой  $d_1$ ), на участке

Таблица 1. Характеристики рентгеновских аппаратов, используемых при рентгеновской дефектоскопии

Рентгеновский аппарат	Рентгеновская трубка	Энергия излучения, кэВ	Анодный ток, мА	Потребляемая мощность, кВт	Напряжение питания, в	Масса аппарата, кг
РУП-60-20-1М (РУМ-7)	1БПВ-60	10—60	20	2,5	220	280
РУП-120-5-1	0,4БПМ-2-120	120	5	2	220/380	75
РУП-150-10	0,3БПВ-6-150	35—150	2	2,5	220/380	670
РУП-150-10	1,5БПВ-7-150 с вынесенным анодом	35—150	10	2,5	220/380	670
РУП-150-300-10	0,3БПВ-6-150	35—150	2	5	220/380	1000
РУП-150-300-10	1,5БПВ-7-150	35—150	10	5	220/380	1000
РУП-150-300-10	2,5БПМ-4-250	35—300	10	10	220/380	1000
РУП-200-5-1	0,7БПМ-200	200	5	2,5	220/380	185
РУП-200-20-5	1,5БПМ-200	200	20	7	220/380	750
РУП-200-20-5	3БПМ-200	200	20	7	220/380	750
РУП-400-5-1	1,5БПВ-400 с вынесенным анодом	400	5	4	220/380	600

исследуемом материале. При Р. д. на пути конуса лучей, выходящих из фокуса рентгеновской трубки (рис.), помещают исследуемое изде-

Схема выявления дефектов с помощью рентгеновской дефектоскопии: 1 — рентгеновская трубка; 2 — исследуемое изделие; 3 — рентгеновская пленка;  $A$ ,  $B$ ,  $B$  и  $\Gamma$  — дефектные участки изделия;  $d$  — толщина изделия;  $d_1$  — высота выпуклости;  $x$  — глубина впадины;  $x'$  — толщина плотного включения (черным изображена плотность почернения различных мест рентгеновской пленки).



$B$  — воздушная полость, на участке  $\Gamma$  — плотное включение (его толщина  $x'$ ). Если бы на пути лучей к рентгеновской пленке изделия не было и если расстояние от рентгеновской трубки до пленки не очень мало, то телесный угол конуса лучей был бы небольшим, и можно принять, что практически длина пути всех лучей до пленки одинакова; при этом интенсивность излучения  $I_0$  была бы во всех точках пленки одной и той же, и на эмульсию пленки лучи оказывали бы одинаковое действие. Если же на пути лучей к рентгеновской пленке поместить изделие, интенсивности излучения составит  $I_A$ ,  $I_B$ ,  $I_B$ ,  $I_\Gamma$  и  $I_d$  (интенсивность в промежутках между участками). Интенсивность на участке  $A$  составит  $I_A = I_0 e^{-\mu(d-x)}$ , интенсивность на бездефектном участке  $I_d = I_0 e^{-\mu d}$ . Следовательно,

$\frac{I_A}{I_d} = \frac{I_0 e^{-\mu(d-x)}}{I_0 e^{-\mu d}} = e^{\mu x}$ . На участке  $B$  лучи проходят толщину  $d + d_1$ , поэтому  $I_B = I_0 e^{-\mu(d+d_1)}$  и  $\frac{I_B}{I_d} = \frac{I_0 e^{-\mu(d+d_1)}}{I_0 e^{-\mu d}} = e^{-\mu d_1}$ . На участке  $\Gamma$  интенсивность равна  $I_\Gamma = I_0 e^{-[\mu(d-x') + \mu'x']}$ . Следовательно,  $\frac{I_\Gamma}{I_d} = \frac{I_0 e^{-[\mu(d-x') + \mu'x]}}{I_0 e^{-\mu d}} = e^{(\mu - \mu')x'}$ . Если известны  $d, d_1, x$  и  $x'$ , а также коэф. ослабления интенсивности  $\mu$  и  $\mu'$ , можно просчитать отношения соответствующих интен-

сивностей. Чем больше эти отношения, тем сильнее контраст в изображении соседних мест и тем легче выявляются дефекты. При Р. д. с одной стороны исследуемого изделия устанавливают источник излучения, с другой — размещают рентгеновскую пленку или какой-либо другой индикатор. В качестве источников излучения используют рентгеновские аппараты (табл. 4 с. 309): стационарные — РУП-60-20-1М, РУП-150-10, РУП-150-300-10, РУП-200-20-5 и РУП-400-5-1 или переносные — РУП-120-5-1, РУП-200-5-1. При Р. д. применяют фотографический, визуальный, кинозатворный и ксерографический методы выявления дефектов. Наиболее распространен фотографический метод Р. д. с получением изображения на рентгеновской пленке. Его чувст-

Таблица 2. Рентгеновские аппараты и наибольшие толщины сплавов, просвечиваемых ими при рентгеновской дефектоскопии

Рентгеновский аппарат	Рентгеновская трубка	Основа сплава	Наибольшая просвечиваемая толщина сплава, мм
РУП-60-20-1М (РУМ-7)	1БПВ-60	Магний	90
		Алюминий	70
		Титан	10
		Железо	4
		Медь	1
РУП-120-5-1	0,4БПМ-2-120	Магний	150
		Алюминий	130
		Титан	40
		Железо	15
		Медь	11
РУП-150-10	0,3БПВ-6-150	Магний	200
		Алюминий	140
		Титан	45
		Железо	18
		Медь	15
РУП-150-10	1,5БПВ-7-150 с вынесенным анодом	Магний	250
		Алюминий	200
		Железо	50
		Титан	22
		Медь	15
РУП-150-300-10 РУП-150-300-10	0,2БПВ-6-150 1,5БПВ-7-150	Магний	250
		Алюминий	200
		Титан	50
		Железо	22
		Медь	15
РУП-200-5-1	0,7БПМ-200	Магний	240
		Алюминий	200
		Титан	65
		Железо	30
		Медь	20
РУП-200-20-5 РУП-200-20-5	1,5БПМ-200 3БПМ-200	Титан	80
		Железо	40
		Медь	30
РУП-400-5-1	1,5БПВ-400 с вынесенным анодом	Железо	75
		Медь	58

Примечание: Анодное напряжение трубки максимальное.

мером дефекта (по ходу центрального пучка лучей), к-рый можно обнаружить при данных условиях облучения. Этот размер обычно выражают в процентах от толщины просвечиваемого изделия:  $\Delta d = \frac{d - d_2}{d} 100\%$ ,

где  $d$  — общая толщина изделия;  $d_2$  — толщина изделия за вычетом толщины дефекта. Чувствительность метода зависит от плотности почернения пленки, жесткости излучения, величины фокуса рентгеновской трубки, расстояния от рентгеновской трубки до изделия, а также от действия второго (преим. рассеянного) излучения, возникающего в изделии при просвечивании. Глаз человека лучше всего различает малые градации почернения негатива, в частности, когда плотность его почернения составляет  $1,2 \div 2,0$ . Режим съемки, обеспечивающий такую плотность, оптимален. При правильно подобранной аппаратуре, определенных режимах просвечивания и обработки пленки чувствительность выявления дефектов достигает  $1,5-2\%$  от просвечиваемой толщины (табл. 2). В и з у а л ь н ы й м е т о д Р. д. состоит в изучении светотеневой картины, возникающей на люминесцирующем экране вследствие прохождения рентгеновских лучей сквозь изделие. Экраны покрывают *люминофорами* — сернистыми соединениями цинка и кадмия ( $ZnS$ ,  $CdS$ ).

Чувствительность метода  $5-6\%$  от просвечиваемой толщины. Большие перспективы в развитии автоматизации и механизации визуального метода открываются с внедрением электроннооптических преобразователей. По сравнению с люминесцирующим экраном яркость изображения, получаемого с помощью таких преобразователей, увеличивается в 1000 раз (это дает возможность снизить напряжение на рентгеновской трубке). Кроме того, с применением электроннооптических преобразователей сокращается (по сравнению с фотографическим методом) продолжительность анализа. И с н и з а ц и о н н ы й м е т о д Р. д. основан на измерении интенсивности прошедшего сквозь изделие рентгеновского излучения с помощью ионизационной камеры или счетчика. О наличии дефектов судят

по величине тока в этих приборах, измеряемой с помощью гальванометра либо спец. устройств. В отличие от фотографического и визуального ионизационный метод не дает наглядной картины дефектов. Он применяется для выявления крупных дефектов; отличается высокой производительностью и экономичностью. Чувствительные индикаторы рентгеновского излучения на основе счета сцинтилляций расширяют возможности ионизационного метода. К с е р о г р а ф и ч е с к и й м е т о д Р. д. основан на прохождении рентгеновского излучения сквозь слой электрически заряженного полупроводника и создании в нем скрытого электростатического изображения просвечиваемого изделия. Для выявления скрытого изображения поверхность полупроводника опсылает паэлектризованным порошком. Ксерографические пластины изготавливают на жесткой (обычно алюминиевой) или мягкой (бумажной) основе, паноса на них в качестве полупроводника слой сульфида кадмия, селена, окиси цинка и др. Осн. преимущества ксерографического метода по сравнению с фотографическим — быстрая получения ксерограмм, небольшая стоимость анализа (ксерографическая пластина выдерживает до 500 экспозиций), возможность обходиться без хим. реактивов. Р. д. применяют для контроля литых изделий и сварных соединений. С помощью Р. д. в литых изделиях выявляют усадочные и газовые раковины, рыхлоты, пористость, трещины, шлаковые включения, флюсовые засоры, ликвацию, в сварных соединениях — газы, шлаковые и др. включения в наплавленном металле, непровары, трещины, поры, раковины, свищи (см. вклейку между сс. 416—417). В кованых, штампованных и прессованных изделиях с помощью Р. д. можно обнаружить лишь сравнительно крупные трещины и расслоения, образовавшиеся во время обработки, если направление слоев совпадает с направлением лучей и, кроме того, между слоями есть воздушный зазор. К Р. д. прибегают также, чтобы выявить сравнительно крупные трещины и обнаружить

разрушение деталей в процессе испытания и эксплуатации собранных конструкций, для проверки качества монтажа различных устройств. Лит.: Трапезников А. К. Рентгенодефектоскопия. М., 1948; Уманский Я. С., Трапезников А. К., Китайгородский А. И. Рентгенография. М., 1951; Румянцев С. В. Радиационная дефектоскопия. М., 1974.

Л. С. Фельдман.

**РЕНТГЕНОВСКИЙ АНАЛИЗ** — анализ материалов с помощью рентгеновского излучения. Впервые применен в начале 20 в. Дает возможность определять хим. состав материалов по спектрам испускания и поглощения (см. *Рентгеноспектральный анализ*), исследовать атомную структуру материала по дифракции рентгеновских лучей в кристаллической решетке (см. *Рентгеноструктурный анализ*), изучать дефекты кристаллического строения (см. также *Рентгенотопографический анализ*). Частным случаем Р. а. является *рентгеновская дефектоскопия*.

Л. И. Лысак.

**РЕНТГЕНОДЕФЕКТоскопия** — см. *Рентгеновская дефектоскопия*.  
**РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ** — анализ хим. состава твердого или жидкого материала по рентгеновским спектрам содержащихся в нем хим. элементов. Впервые проведен (1913) в Англии. Р. а. основан на том, что при возбуждении внутренних уровней атомы хим. элементов испускают присущее им характеристическое рентгеновское излучение. По способу возбуждения рентгеновского излучения в исследуемом материале различают Р. а. по первичным спектрам, генерируемым пучком электронов с энергией 3—50 кэВ, и флуоресцентный Р. а. — по флуоресцентному излучению, возбуждаемому рентгеновскими квантами. С помощью Р. а. проводят без разрушения или разложения исследуемого материала определение хим. элементов от лития до урана. Различают Р. а. качественный (см. *Качественный анализ*) и количественный (см. *Количественный анализ*). При качественном Р. а. рентгеновское излучение от исследуемого материала разлагают в спектр и линии спектра идентифицируют. При количествен-

ном Р. а. измеряют интенсивность характеристических линий определяемых хим. элементов относительно интенсивностей соответствующих линий от эталонных образцов с последующим пересчетом относительной интенсивности на концентрацию. При расчете концентрации определяемого хим. элемента вводят поправки на различие условий возбуждения и выхода рентгеновских лучей из исследуемого материала и эталонного образца. Методика расчета позволяет проводить Р. а. с точностью 0,3—1 отн. %. Чувствительность Р. а. по первичным спектрам составляет  $1 \cdot 10^{-2}$  —  $5 \cdot 10^{-2}\%$ , по флуоресцентному излучению достигает  $10^{-6}\%$  (из-за отсутствия непрерывного спектра, возникающего при торможении быстрых электронов в исследуемом материале). К преимуществам Р. а. относятся также малое количество линий в спектре, что исключает их наложение, высокая воспроизводимость результатов и быстрота проведения. Осн. узлы рентгеновского анализатора, применяемого при Р. а.: высоковольтный источник питания рентгеновской трубки; спектрометрическое устройство, включающее рентгеновскую трубку, камеру образцов и спектрометры для разложения рентгеновского излучения исследуемого материала в спектр по длинам волн или энергиям и регистрации интенсивности линий спектра определяемых хим. элементов; электронная система для управления спектрометрами и обработки поступающей от них информации. При анализе по первичным спектрам исследуемый материал помещают на антикатод рентгеновской трубки; при флуоресцентном Р. а. антикатодом служит металл, характеристическое излучение к-рого используют для возбуждения излучения в исследуемом материале. В некоторых спектрометрах для возбуждения спектра материала используют излучение радиоактивных изотопов. Созданы автоматические рентгеновские анализаторы, выполняющие анализ по заданной программе, к-рые непосредственно выдают результаты анализа или служат датчиками хим. состава в системах управления технологическими процессами. Р. а. применяют

в металлургической, хим. и др. отраслях промышленности, в геологии и минералогии для определения и контроля состава, а также наличия малых примесей в металлах, *металлических порошках*, сплавах, *полупроводниковых материалах*, минералах, горных породах и др. См. также *Микрорентгеноспектальный анализ*.

Лит.: Вайнштейн Э. Е. Методы количественного рентгеноспектального анализа. М., 1956; Блохин М. А. Методы рентгеноспектальных исследований. М., 1959; Лосев Н. Ф. Количественный рентгеноспектальный флуоресцентный анализ. М., 1969.

В. В. Горский, В. В. Немошкаленко.

**РЕНТГЕНСТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ** — анализ атомной структуры материала, основанный на дифракции рентгеновских лучей в кристаллической решетке. Применяется с 1913. Рентгеновское излучение, проходящее в процессе анализа сквозь материал, приводит электроны его атомов в колебательное движение с частотой, равной частоте колебаний электромагн. поля, образованного первичным пучком этого излучения. Колеблющиеся электроны испускают во все стороны электромагн. волны такой же длины, как и длина волны первичного рентгеновского излучения. Если атомы расположены периодически, возникает интерференция рассеянных волн, поскольку межатомные рассеяния — порядка длины волны. Это обстоятельство используют в Р. а., к-рый состоит в построении картины расположения атомов согласно интенсивности интерференционных полос, фиксируемых на фотопластинке в рентгеновской камере (рентгенография) или при помощи ионизационной камеры в дифрактометре (дифрактометрия). Интерференционные полосы образуются при условии  $2d \sin \theta = n\lambda$ , где  $d$  — расстояние между атомными плоскостями в кристалле;  $\theta$  — угол отражения, т. е. угол между падающим лучом и отражающей атомной плоскостью;  $n$  — целое число;  $\lambda$  — длина волны рентгеновского излучения. Создано несколько методов Р. а. В одних из них (напр., в наиболее широко применяемом методе поликристаллов и порошков) используют характеристическое (монокроматическое) рентгеновское излучение, в других (напр., в методе Лауэ) — т. н. излучение торможения (белое излучение). По методу поли-

кристаллов и порошков исследуемый образец (цилиндрик диаметром 0,5—0,1 и длиной 5—15 мм) устанавливается в центре рентгеновской камеры или дифрактометра. В процессе облучения интерферирующие лучи образуют конусные поверхности, осью к-рых служит продолжение первичного пучка рентгеновских лучей; углы при вершинах каждого конуса составляют  $4\theta$ . Фотопленка, изогнутая в форме цилиндра, на оси к-рого находится образец, фиксирует несколько кривых линий — следов ее пересечения с конусами интерферирующих (т. е. отраженных) лучей. Углы отражения вычисляют по ф-ле

$$\theta = \frac{45}{\pi R} 2L, \text{ где } L — \text{расстояние между симметричными линиями; } R —$$

радиус цилиндра, по к-рому изогнута пленка. Точность определения углов отражения зависит от точности определения радиуса цилиндра, толщины образца, расхождения первичного пучка, сморщивания фотопленки и пр. Для повышения точности метода одновременно с исследуемым образцом на ту же пленку фотографируют другой, известный образец (стандарт). Тогда углы отражения определяют по взаимному расположению их линий. С помощью метода поликристаллов и порошков определяют периоды кристаллической решетки с известной симметрией элементарной ячейки (для повышения точности пользуются интерференционными линиями на больших углах отражения), устанавливают коэфф. *термического расширения* материала (по изменению периодов решетки с изменением т-ры исследуемого образца), изучают фазовый состав (для оценки количества фазы сравнивают интенсивность линий исследуемого образца с интенсивностью линий стандарта; если состав многофазовый, находят количество каждой из фаз по отношению к суммарному их количеству), исследуют текстуру материала (используя спец. камеры, текстургонометры и др.), оценивают размеры *блоков мозаики* или областей когерентного рассеяния рентгеновских лучей (изучая размытость интерференционных линий и распределение

в ней интенсивности). Кроме того, метод поликристаллов и порошков дает возможность: измерять искажения кристаллических решеток в микрообластях, т. е. напряжения II рода — упругие напряжения, локализованные в пределах зерен, субзерен и блоков мозаики (по ширине и форме интерференционных линий); измерять искажения кристаллических решеток в макрообластях, т. е. напряжения I рода — упругие напряжения, локализованные в макрообъемах образца или всего объема (по смещению интерференционных линий); изучать плотность хаотично расположенных дефектов упаковки (это несовершенство влияет не только на ширину и форму линий, но и на угол отражения); оценивать смещение атомов из положения их равновесия в решетке, вызванное тепловыми колебаниями (динамические искажения) или внедренными в решетку чужеродными атомами, а также пластической деформацией (такие искажения решетки, наз. искажениями III рода, влияют на интенсивность интерференционных максимумов и распределение фона на рентгенограмме). В методе монокристаллов также используется характеристическое рентгеновское излучение, но в нем, в отличие от метода поликристаллов и порошков, дифрагирующих лучей оказывается мало, поэтому на рентгенограмме фиксируются не линии, а пятна. Если образец во время съемки вращать, то эти пятна укладываются симметрично относительно вертикальной и горизонтальной линий, пересекающихся в центре фотопленки. По рентгенограмме монокристалла можно определить межплоскостные расстояния и периоды идентичности решетки. Несколько съемками неподвижного образца, снятого в различных положениях, находят полную ориентацию осей  $a_1$ ,  $a_2$  и  $a_3$  решетки относительно рентгеновской камеры и направления первичного пучка рентгеновских лучей. Этот метод, наиболее эффективный для полного определения структуры кристалла (по относительной интенсивности пятен), применяют для изучения сил межатомного взаимо-

действия в анизотропных кристаллах, он незаменим при исследовании образцов, состоящих из нескольких фаз (изучением диффузного рассеяния при разных  $\theta$ -рах образца), его используют для анализа атомного упорядочения в сплавах (степень дальнего порядка определяется по интенсивности т. н. сверхструктурных интерференционных пятен, усиливающихся с увеличением степени порядка). Метод монокристаллов дает более полные и точные данные, чем метод поликристаллов и порошков. В методе Лауэ также используется монокристаллический образец. Каждое интерференционное пятно является результатом отражения лучей с одной длиной волны или несколькими ей кратными длинами волн. Этот метод позволяет судить о взаимном расположении атомных плоскостей в кристалле, определять его симметрию, но не дает возможности измерять абс. размеры элементарной кристаллической ячейки. Рентгенограммы (или дифрактограммы) жидких и аморфных тел получаются в виде весьма размытых максимумов. По положению и распределению их интенсивности вычисляют т. н. функцию атомного распределения  $\rho(r)$ , где  $r$  — расстояние от центра атома, принятого за начальный;  $\rho(r)$  — усредненное по объему тела число атомов в  $1 \text{ см}^3$ , находящихся на расстоянии  $r$ . Такая характеристика жидких и аморфных тел обусловлена тем, что в них отсутствует периодичность в расположении атомов в макрообъеме, т. е. отсутствует дальний атомный порядок, и есть только ближний порядок со структурами, аналогичными структурам кристаллов. Р. а. имеет большое практическое значение для выяснения физ. и мех. св-в материалов. Для исследования атомной структуры материалов прибегают также к анализу методом ориентационных эффектов (см. *Методом ориентационных эффектов анализ*).

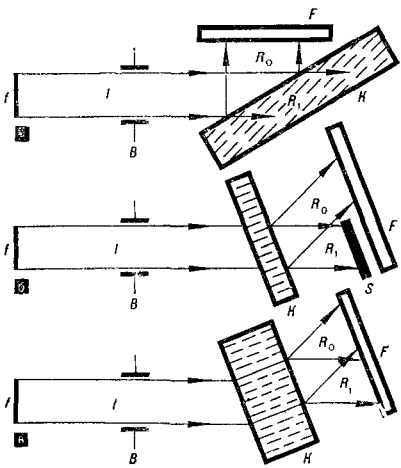
*Лит.:* Жданов Г. С. Основы рентгеновского структурного анализа. М.—Л., 1940; Бокер Г. Б., Порай-Кошиц М. А. Практический курс рентгеноструктурного анализа, т. 1—2. М., 1951—60; Данилов В. И. Строение и кристаллизация жидкостей. К., 1956; Пинес Б. Я. Лекции по структурному анализу. Х., 1967; Уманский Я. С. Рентгенография металлов. М., 1967. Л. И. Лысан.



скими лучами поверхности кристалла и в непосредственной близости от нее. В методе Ланга (образцом служит тонкий кристалл с  $\mu t \leq 1$ , где  $\mu$  — линейный коэффициент поглощения;  $t$  — толщина кристалла) и в методе Бормана (образец — толстый кристалл с  $\mu t \approx 10 \div 30$ ) информация относится ко всему объему кристалла, освещаемому рентгеновскими лучами. Метод Бормана основан на эффекте аномального прохождения рентгеновских лучей (эффект Бормана), заключающемся в том, что при выводе достаточно совершенного кристалла в отражающее положение поглощение рентгеновских лучей кристаллом резко уменьшается. Это дает возможность изучать кристаллы значительной толщины (1 мм и более). Методами Р. а. исследуют мозаичную структуру кристаллов (см. *Блоки мозаики*), сегрегацию (неоднородность) в них примесей, а также распределение и характеристики индивидуальных *дислокаций*, если их плотность в кристалле меньше  $10^6 \text{ см}^{-2}$ . Смещение атомов вокруг дефекта приводит к возникновению контраста, вследствие к-рого на рентгеновской пленке получается проекция дефекта, как и при трансмиссионной электронной микроскопии (см. *Электронномикроскопический анализ*). Наиболее последовательное рассмотрение механизма формирования изображений дефектов на топограммах дается в рамках динамической теории рассеяния рентгеновских лучей. При съемке рентгеновской топограммы изображение не увеличивается, однако негатив можно увеличить с помощью оптического микроскопа в 500 и даже в 1000 раз (чаще всего увеличивают в 25—50 раз). Дислокации, напр., наблюдаются на топограммах в виде полос контрастного почернения шириной от 2 до 50 мкм.

При выполнении условия  $\vec{g}\vec{b} = 0$  ( $\vec{g}$  — вектор дифракции;  $\vec{b}$  — вектор Бюргерса дислокации) изображение дислокации либо совсем исчезает, либо становится очень слабым. Это дает возможность определять по топограммам направление вектора Бюргерса. Используя т. н. «косые»

Схемы получения топограмм методами рентгенотопографического анализа: а — метод Берга — Барретта; б — метод Ланга; в — метод Бормана (фотопластинка может быть принята эмульсионным слоем к поверхности кристалла);  $f$  — фокус рентгеновской трубки;  $I$  — падающий на кристалл пучок рентгеновских лучей;  $B$  — ограничивающая щель;  $R_0$  — отраженный пучок рентгеновских лучей;  $R_1$  — проходящий пучок рентгеновских лучей;  $F$  — фотопластинка;  $K$  — кристалл;  $S$  — заслонка, предотвращающая попадание проходящего пучка рентгеновских лучей на фотопластинку. Штриховыми линиями показаны отражающие плоскости кристалла.



топографические съемки, можно получить изображения дислокационной линии в различных проекциях и, таким образом, составить полное представление о ее форме и пространственном расположении в кристалле. Преимущество Р. а. по сравнению с трансмиссионной электронной микроскопией заключается в том, что с

РЕТИНАКС (от лат. *retineo* — удерживаю, сдерживаю) — порошкообразный *фрикционный материал* на основе *асбеста*. Пром. применение получил в 1957. Наиболее распространен Р. марок ФК-16Л и ФК-24А (табл.). Р. отличается *кислотостойкостью* и *щелочестойкостью*, стоек к неполярным растворителям, безвизна и смазочным маслам. Объемная *жаростойкость* Р. по Шрамму относится к 4-му классу. Р. не оказывает

#### Свойства ретинакса

Марка ретинакса	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$\lambda$ , ккал/м·ч·град	$C$ , ккал/град	$K$ , м <sup>2</sup> /ч	$\sigma_{\text{сж}}$ , кгс/см <sup>2</sup>	$\sigma_{\text{из}}$ , кгс/см <sup>2</sup>	Удельная ударная вязкость, кгс·м/см <sup>2</sup>	Водопоглощение, %	Предел прочности на срез, кгс/мм <sup>2</sup>	НВ
ФК-16Л	2,2—2,3	0,53—0,57	0,19—0,21	1,1—1,4	900—1000	600—650	13—14	<1	Не менее 36—40 195	
ФК-24А	4,7—4,9	0,51—0,53	0,22—0,24	1,35—1,38	1300—1400	—	—	<1	Не менее 32—34 225	

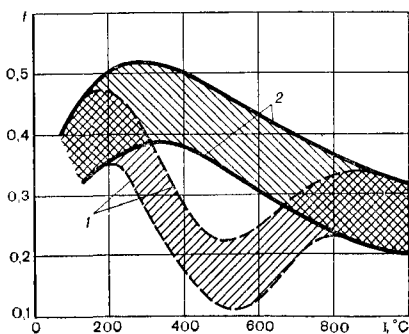
его помощью можно исследовать толстые кристаллические пластины площадью до нескольких квадратных сантиметров, тогда как для электронной микроскопии, обладающей более высокой разрешающей способностью, готовят тонкую фольгу (толщиной  $10^{-4}$  мм), в процессе приготовления к-рой иногда разрушается изучаемая дислокационная структура. Р. а. применяют для контроля степени совершенства искусственно выращенных *монокристаллов*, для исследования динамики дислокаций, изучения *доменной структуры* ферромагнетиков, механизма пластического деформирования, старения и др. физ. процессов.

Лит.: Тихонов Л. В. О возможности трансмиссионной рентгеновской топографии при использовании коснесимметричных и коснесимметричных съемок. «Украинский физический журнал», 1971, № 1; Ивернова В. И., Ревкевич Г. П. Теория рассеяния рентгеновских лучей. М., 1972; Пинскер З. Г. Динамическое рассеяние рентгеновских лучей в идеальных кристаллах. М., 1974; Ньюкирк Д., Верник Д. Прямое наблюдение несовершенств в кристаллах. Пер. с англ. М., 1964; Прямые методы исследования дефектов в кристаллах. Пер. с англ. М., 1965.

Л. В. Тихонов.

коррозионного влияния на металлы, находящиеся с ним в контакте. Сохраняет в широком интервале т-р относительно стабильное значение коэфф. трения (рис.) и высокую *износостойкость* (не более 0,025 мг/кгс·м) при трении по черным металлам. Износо-фрикционные св-ва Р. улуч-

Зависимость коэффициента трения пары ретинакс марки ФК-16Л — чугун марки ЧНМХ от температуры: 1 — граница первичной области изменения коэффициента трения (до приработки); 2 — граница рабочей области изменения коэффициента трения (после приработки).



плат термообработкой при  $t = 400-600^\circ\text{C}$  без доступа кислорода, а также обработкой исходной шихты хим. присадками ( $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{NaCl}$ ;  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + \text{NaCl}$  и др.). Изделия из Р. получают горячим прессованием высушенных в вакууме и обработанных токами высокой частоты брикетов, приготовленных из асбеста, молотого баршта, латуни и модифицированной канифолью феноло-формальдегидной смолы в виде раствора в техническом ацетоне. Из Р. изготавливают изделия для особо тяжелых условий эксплуатации, когда в узлах трения возникают  $t$ -ры порядка  $600-1100^\circ\text{C}$  (напр., в буровых лебедках, экскаваторах). Р. марок ФК-16Л и ФК-24А изготавливают в соответствии с ГОСТом 10851-64.

Лит.: Чичинадзе А. В., Харач Г. М. Опыт применения материала ретинакс в некоторых областях машиностроения. «Вестник машиностроения», 1961, № 1; Крагельский И. В., Чичинадзе А. В., Харач Г. М. Применение теплоустойчивых фрикционных материалов в машиностроении. М., 1963.

Г. М. Харач.

**РЕФРАКТОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ** (от лат. refractus — преломленный и греч. метρέω — измеряю) — анализ хим. состава материалов, основанный на измерении показателей их преломления. Используется с начала 18 в. Отличается несложностью, экспрессностью и высокой точностью. Измеряемый при Р. а. показатель преломления весьма чувствителен к различным примесям, поэтому сопоставление измеренного его значения с известным для чистого вещества позволяет судить о степени загрязнения анализируемых материалов. Пользуясь соотношениями

$$V_{\text{прим}} \approx \frac{n - n_{\text{чист}}}{n_{\text{прим}} - n_{\text{чист}}} 100\%, \quad (1)$$

$$P_{\text{прим}} \approx \frac{n - n_{\text{чист}}}{n_{\text{прим}} - n_{\text{чист}}} \cdot \frac{D_{\text{прим}}}{D}, \quad (2)$$

можно определить объем ( $V_{\text{прим}}$ ) и массу ( $P_{\text{прим}}$ ) примесей (в процентах) по измеренному показателю преломления анализируемого образца материала ( $n$ ) и известным показателям преломления чистого вещества ( $n_{\text{чист}}$ ) и чистой примеси ( $n_{\text{прим}}$ ), а также по плотности примеси  $D_{\text{прим}}$  и исследуе-

мого материала  $D$ . Соотношения (1) и (2) теряют силу, если примесь и осн. вещество вступают в хим. реакцию. Точность метода тем выше, чем больше разность  $n_{\text{прим}} - n_{\text{чист}}$ . Чистоту твердых материалов устанавливают, переводя их в насыщенный раствор. Если осн. вещество и примесь характеризуются при данной длине волны близкими значениями показателя преломления, то при идентификации полезно определять дисперсию  $\frac{\Delta n}{\Delta \lambda}$ , поскольку совпадение диспер-

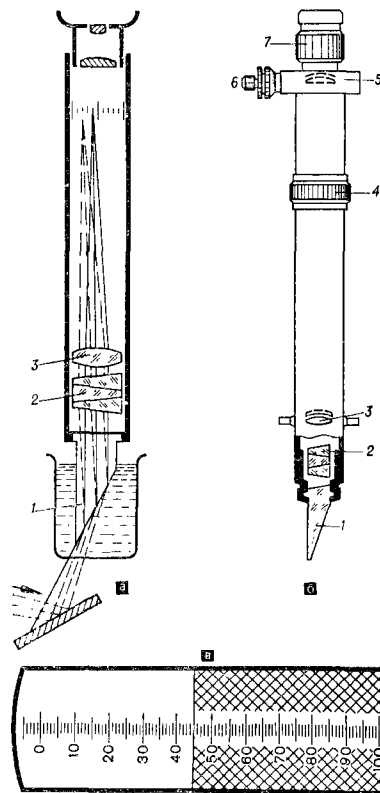
сионных кривых маловероятно. Р. а. двухкомпонентных систем дает информацию об их количественном составе, позволяя делать выводы о наличии и характере хим. взаимодействия компонентов. В лучшем случае погрешность анализа с помощью обычных рефрактометров достигает нескольких десятых долей процента, а с прецизионными приборами уменьшается до сотых его долей. Если нет табличных данных о значениях показателя преломления чистых компонентов, то предварительно готовят в качестве эталонов растворы определенного состава, затем измеряют показатель преломления смеси и строят график его зависимости от концентрации компонентов. Более трудоемким анализ тройных систем. Для установления доли каждого компонента в смеси необходимо знать два независимых параметра. В качестве одного из них принимают показатель преломления, в качестве второго (чаще всего) — плотность раствора (метод рефрактоденсиметрического анализа). Изготовив предварительно трехкомпонентные смеси известного состава, измеряют их показатель преломления и плотность, а затем строят кривые зависимости показателя преломления и плотности от концентрации на т. н. треугольнике состава. Стороны треугольника служат координатными осями, на к-рых откладывают значения концентрации компонентов раствора. Точка пересечения изорефракты (кривой постоянного показателя преломления) и изоденсы (кривой постоянной плотности), отвечающих измеренным значениям

показателя преломления и плотности раствора, определяет концентрацию всех компонентов смеси. Если зависимость показателя преломления и плотности линейна, анализ можно провести без построения диаграмм, составив и решив систему линейных уравнений. Использование электронных вычислительных машин позволяет распространить аналитическую методику и на полифазные ур-ния. Для анализа тройных систем удобны такие разновидности Р. а., как дисперсионметрический метод и метод извлечения. По дисперсионметрическому методу измеряют показатели преломления для двух длин волн и строят на треугольнике состава изорефракты  $n_{\lambda_1}$  и кривые дисперсий  $n_{\lambda_2} - n_{\lambda_1}$ . Погрешность такого метода при использовании обычных рефрактометров составляет 1%. Метод извлечения, при котором передко используют погружные рефрактометры (рис.), состоит в удалении одного компонента смеси определенным реагентом или растворителем и сведении т. о. задачи к анализу двухкомпонентной системы. Погрешность анализа по методу извлечения составляет несколько десятых долей процента. Часто прибегают к рефрактохроматографическому методу, по которому газохроматографическим путем устанавливают концентрацию двух компонентов, а полный состав смеси определяют по треугольной диаграмме изорефракты. Р. а. многокомпонентных систем вспомогательными процедурами сводят к анализу систем двух- или трехкомпонентных. Р. а. — эффективное средство контроля над непрерывно протекающими производственными процессами. Применяется также для определения изотопного состава воды, свободной и связанной воды в коллоидных системах, для анализа состава жидких фаз, находящихся в равновесии с твердыми фазами, и др.

Лит.: Обреимов И. В. О применении френелевой дифракции для физических и технических измерений. М. — Л., 1945; Шатенштейн А. И. [и др.]. Изотопный анализ воды. М., 1957; Баданов С. С. Структурная рефрактометрия. М., 1959; Шишловский А. А. Прикладная физическая оптика. М., 1961; Иоффе Б. В. Рефрактометрические методы химии. Л., 1974. М. П. Лисица.

**РИХТЕРИТ** [по имени англ. исследователя Дж. Рихтера (J. Richter)],  $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+}, \text{Mn}, \text{Fe}^{3+}, \text{Al})_5(\text{OH}, \text{F})_2[\text{Si}_8\text{O}_{22}]$  — минерал класса силикатов, группы амфиболов. Хим. состав (%):  $\text{Na}_2\text{O} - 7,42$ ;  $\text{CaO} - 2,73$ ;  $\text{MgO} - 20,60$ ;  $\text{FeO} - 4,70$ ;  $\text{Fe}_2\text{O}_3 - 4,72$ ;  $\text{Al}_2\text{O}_3 - 2,72$ ;  $\text{SiO}_2 - 53,72$ ;  $\text{H}_2\text{O} - 0,85$ ;  $\text{F} - 0,92$ . Примеси: калий, титан, марганец и др. Структура цепочечная, синглия моноклиная. Обычно образует асбестовидные агрегаты. Кристаллы Р. таблитчатого или игольчатого облика. Отдельность по (100) и (001). Полсинтетическое двойникование по (100). Плотность 2,97—3,45 г/см<sup>3</sup>. Твердость 5—6. Цвет бурый, жел-

Погружной рефрактометр, используемый в рефрактометрическом анализе: а — схема действия; б — осевое сечение (1 — призма; 2 — компенсатор; 3 — объектив; 4 — кольцо компенсатора; 5 — шкала; 6 — барабан микрометрического винта; 7 — окуляр); в — поле зрения трубы.



гний, буровато-красный, зеленый. В полифах Р. прозрачен, бесцветен или окрашен в светло-желтый, желтый или фиолетовый цвет (см. *Цвет минералов*). Плеохроизм заметный. Двухосный, оптически отрицательный;  $2V = 66-87^\circ$ . Показатели преломления:  $n_g = 1,627 - 1,712$ ;  $n_m = 1,618 - 1,700$ ;  $n_p = 1,605 - 1,685$ ; чисто магнезиальных разностей:  $n_g = 1,627 - 1,641$ ;  $n_p = 1,605 - 1,624$ ;  $n_g - n_p = 0,015 - 0,029$ . Отличается повышенными сорбционными св-вами, термостойкостью и хим. инертностью. Встречается гл. обр. в метаморфизованных известняках и сланцах, а также в жилах щелочных магматических пород. Известен также как продукт поздней гидротермальной деятельности. Р. получают пирогенным или гидротермальным методом. В пирогенных условиях его синтезируют: кристаллизацией из расплава, кристаллизацией из раствора в расплаве, реакцией пневматолитического характера, перекристаллизацией природных магнезиальных силикатов (пород и минералов). Гидротермальный метод заключается в кристаллизации Р. из окислов, гидроокисей и растворимых солей натрия и магния при  $t$ -ре  $350-600^\circ\text{C}$  и давлении водяного пара до  $1000\text{ ат}$ . Природный и синтетический Р. применяют в качестве фильтров в хим., нефтехим. и пищевой пром-сти, для очистки воды, воздуха, регенерации масел и жидкостей и т. д. Р. служит также наполнителем для изготовления прессованных электро- и радиотехнических изделий, пресс-картонов, асбестобумажных фильтров и др. спец. изделий бумажной пром-сти, наполнителем в формовочных массах для тонкого прецизионного литья. Кроме того, его используют как огнезащитный и теплоизоляционный материал, для электро- и звукоизоляции в установках, приборах и аппаратах, в качестве армирующего наполнителя в асбестоцементных изделиях.

Лит.: Будников П. П. [и др.]. Технологии керамики и огнеупоров. М., 1962; Федосеев А. Д., Григорьева Л. Ф., Макарова Т. А. Волокнистые силикаты. М.—Л., 1966; Дир У. А., Хауи Р. А., Зусман Дж. Порообразующие минералы, т. 2. Пер. с англ. М., 1965. И. Г. Донец.

**РОДИЙ** (Rhodium; от греч.  $\rho\acute{o}\delta o\nu$  — роза), Rh — хим. элемент VIII группы периодической системы элементов; ат. н. 45, ат. м. 102,9055; относится к металлам группы платины. В соединениях проявляет степень окисления +3, редко +1, +2, +4 и +6. Серебристо-белый твердый металл, в порошке — серого цвета. Природный Р. состоит из стабильного изотопа  $^{103}\text{Rh}$ . Получены радиоактивные изотопы с массовыми числами от 96 до 110. Р. накапливается в значительных количествах как продукт деления урана и плутония в ядерных реакторах. Открыл его (1803) англ. химик У.-Х. Волластон при исследовании платины самородной. Р. очень редкий и рассеянный элемент, содержание его в земной коре  $1\cdot 10^{-7}\%$ . Собственных минералов не имеет. Содержится в виде изоморфной примеси в минералах самородной платины и группы осмистого припая (до 3,3%), а также в медноникелевых рудах. Редкая разновидность осмистого припая — родиевый невянскит — самый богатый Р. минерал (до 11,3%). Кристаллическая решетка Р. кубическая гранецентрированная типа меди, с периодом  $a = 3,8030\text{ \AA}$  ( $t$ -ра  $26^\circ\text{C}$ ). Плотность ( $t$ -ра  $20^\circ\text{C}$ )  $12,410\text{ г/см}^3$ ;  $t_{\text{пл}} 1960^\circ\text{C}$ ;  $t_{\text{кип}} 3700^\circ\text{C}$ ; удельная теплоемкость ( $t$ -ра  $25^\circ\text{C}$ )  $0,0589\text{ кал/г}\cdot\text{град}$ ; коэфф. теплопроводности (в интервале  $t$ -р  $0-100^\circ\text{C}$ )  $0,3585\text{ кал/см}\cdot\text{сек}\cdot\text{град}$ ; коэфф. линейного расширения (в интервале  $t$ -р  $0-100^\circ\text{C}$ )  $8,3\cdot 10^{-6}\text{ град}^{-1}$ ; удельная электрическая сопротивляемость ( $t$ -ра  $0^\circ\text{C}$ )  $4,33\text{ мком}\cdot\text{см}$ ; температурный коэфф. электр. сопротивления ( $t$ -ры  $0-100^\circ\text{C}$ )  $0,00457\text{ град}^{-1}$ ; удельная парамагнитная восприимчивость (при комнатной  $t$ -ре)  $0,9903\cdot 10^{-6}$ ; термоэдс в паре с платиной ( $t$ -ра  $1500^\circ\text{C}$ )  $25,35\text{ мв}$ . Р. труднолетуч в высоком вакууме (давление его насыщенного пара при  $t$ -ре  $1500^\circ\text{C}$  составляет  $1\cdot 10^{-6}\text{ мм рт. ст.}$ ). Мех. св-ва Р., особенно пластичность, сильно зависят от степени чистоты. У отожженного Р. модуль норм. упругости  $38\,640\text{ кгс/мм}^2$ ; модуль сдвига  $15\,300\text{ кгс/мм}^2$ ; предел прочности на растя-

жение 42 кгс/мм<sup>2</sup>; относительное удлинение 9—15%;  $HV = 100—130$  (по данным разных авторов). Р. трудно поддается пластическому деформированию. Его можно ковать и протягивать в проволоку диаметром до 1 мм при  $t$ -ре выше 800° С. Листовой Р. изготавливают горячей прокаткой до толщины около 0,75 мм, после чего металл становится достаточно гибким для холодной прокатки, в процессе к-рой прибегают к многократному промежуточному отжигу. Зоннорафинированный монокристаллический Р. можно подвергать холодному деформированию с обжатием до 90% без промежуточного отжига. Р. обладает высокой *коррозионной стойкостью*. В виде компактного металла не растворяется в щелочах, к-тах и «царской водке». В высокодисперсном состоянии растворяется в горячей серной к-те и «царской водке». Может быть переведен в раствор после сплавления с  $KHSO_4$  или  $Na_2O_2$  либо спекания с  $BaO_2$ , а также электролитически с использованием переменного тока. При обычной  $t$ -ре не окисляется на воздухе и не тускнеет под действием сероводорода и сернистых соединений. При нагревании на воздухе или в кислороде при  $t$ -ре выше 600° С медленно окисляется с образованием окиси  $Rh_2O_3$ , разлагающейся при  $t$ -ре выше 1100° С с выделением металлического Р. (существуют и др. термически неустойчивые окислы, состав к-рых нельзя считать доказанным). При повышенных  $t$ -рах взаимодействует с галогенами, образуя *галогениды*, гл. обр. состава  $RhX_3$ . Известны многочисленные соединения с серой и фосфором. С азотом и углеродом Р. не взаимодействует. *Растворимость* водорода в металле невелика ( $\sim 10^{-4}$  ат. %), в виде черпн Р. адсорбирует водород. В мелкозернистом состоянии Р. обладает каталитическими св-вами. Образует многочисленные комплексные соединения. Сплавляется с большинством металлов. С переходными металлами образует широкие области *твердых растворов* на основе компонентов и промежуточные фазы со структурой типа  $CsCl$ ,  $Cu_3Au$ ,  $MoSi_2$ ; дельта-, эпсилон- и

мю-фазы, а также *Лавеса фазы*. Основ. источник получения Р. — полупродукты аффинажа платины. Нерастворимые в «царской водке» остатки для перевода Р. в раствор спекают с перекисью бария либо сплавляют с бисульфатом калия или натрия. Из растворов Р. извлекают в виде триаминхлорида родия  $[Rh(NH_3)_3]Cl_3$ , хлорородиа калы  $K_3[RhCl_6]$  или гексанитритородиата аммония  $(NH_4)_3[Rh(NO_2)_6]$ . После очистки их прокаливают, а затем восстанавливают в среде водорода при  $t$ -ре 900° С, получая родиевый порошок чистотой 99,85—99,96%. Поставляют Р. в виде порошка, прутков и проволоки. Выплавляют Р. и его сплавы в высокочастотных индукционных или дуговых печах в вакууме или среде аргона. В чистом виде Р. применяют для получения стойких к потускнению покрытий с высокой отражательной способностью в произ-ве рефлекторов, прожекторов, технических зеркал, прецизионных измерительных приборов, ювелирных изделий (см. *Родирование*). Р. используют как *катализатор* при гидрировании органических соединений и в качестве *примеси* для пайки вольфрама и молибдена. В сплавах с платиной Р. применяют для изготовления фильер в произ-ве стекловолокна и вискозы, сосудов для плавления стекломассы, термоэлектродов — платина — платинородиевых термопар, химической посуды, нагревательных элементов печей сопротивления, в качестве катализатора в хим. пром-сти (напр., в реакции окисления аммиака в произ-ве азотной к-ты). Сплавы Р. с платиной, палладием и др. металлами используют в ювелирной пром-сти.

Лит.: Федоров И. А. Родий. М., 1966; Масленников И. Н., Чугаев Л. В. Металлургия благородных металлов. М., 1972; Савицкий Е. М. (и др.). Металловедение платиновых металлов. М., 1975; Tugwell G. L. Uses for noble metals in industry. «Metal progress», 1965, v. 87, № 6; Справочник по редким металлам. Пер. с англ. М., 1965; Ремин Г. Курс неорганической химии, т. 1—2. Пер. с нем. М., 1972.

Т. Д. Штеня.

**РОДИРОВАНИЕ** — нанесение на поверхность металлических изделий слоя *родия*. Родиевые покрытия отличаются высокой *износостойкостью*, *кислотостойкостью* (даже в «царской водке»), на них не действует серово-

родия и др. серпентинные соединения, они корродируют в парах дымящей серной к-ты только при т-ре более 300° С. *Микротвердость* слоя родия 900 кгс/мм<sup>2</sup>. Коэфф. отражения света у родия (73—79%) ниже, чем у серебра, но он постоянен и не уменьшается со временем. Родий длительно сохраняет свои электр. св-ва (малое перепадное сопротивление). Р. осуществляют электроосаждением из сульфитных, реже фосфатных электролитов, в к-рых содержатся гидратированные катионы  $Rh(H_2O)_6^{3+}$  и анионы  $Rh(SO_4)_3^{3-}$ , а также промежуточные формы  $Rh(OH)^{2+}$  и  $Rh(OH)_2^+$ . Приготовление раствора заключается в получении родиевой черни (хим. восстановлением водного раствора хлористого родия), растворении ее в горячей концентрированной серной кислоте, осаждении гидроокиси родия добавлением аммиака и растворении промывного гидроокиси родия в серной к-те. Толщина родиевых покрытий (0,1—25 мкм) пропорциональна концентрации соли родия. Однако при повышении концентрации уменьшается катодная поляризация и связанная с ней равномерность гальванического осадка. В зависимости от метода приготовления родиевой черни, условий осаждения гидроокиси родия и др. изменяются выход по току, структура и св-ва родиевых покрытий. Для получения тонких покрытий содержание металлического родия в электролите должно составлять 2 г/л, плотность тока 1 ÷ 10 а/дм<sup>2</sup>, а для получения слоя большей толщины должно быть 10—20 г/л металлического родия при плотности тока 0,5—2 а/дм<sup>2</sup>. Существенным недостатком электроосаждения родия являются большие внутренние напряжения, к-рые в толстых покрытиях приводят к появлению микропор и микротрещин. Для предупреждения сетки трещин, обусловленной внутренними напряжениями, в электролит вводят селеновую к-ту (2—4 г/л). Родиевые покрытия находят применение в произ-ве электр. контактов, эксплуатируемых на слабых токах при низком напряжении. Лит.: Вячеславов П. М. [и др.]. Гальванотехника благородных и редких металлов. М., 1970; Лайнер В. И. Защитные покрытия металлов. М., 1974.

В. И. Лайнер.

**РОДОНИТ** (от греч. *ródon* — роза),  $(Mn, Ca)_5[Si_5O_{15}]$  — минерал класса силикатов, группы пироксенондов. Рус. синоним: о р л е ц. Хим. состав (%):  $CaO - 2,25 \div 8,79$ ;  $MnO - 29,20 \div 50,54$ ;  $SiO_2 - 45,0 \div 48,0$ . Примеси: железо, цинк, магний и др. Структура цепочечная, сингония триклинная, вид симметрии пинакоидальный. Кристаллы встречаются редко; облик их таблитчатый, изометричный, столбчатый. Обычно образует плотные зернистые агрегаты. Спайность совершенная по (110) и (110), менее совершенная по (001) (см. *Спайность минералов*). Плотность 3,4—3,7 г/см<sup>3</sup>. Твердость 5,5—6,5. Цвет розовый, буровато-красный, малиновый, розовато-серый (см. *Цвет минералов*). Часто пронизан черными прожилками и пятнами окислов марганца. Черта белая. Блеск стеклянный с перламутровым отливом по спайным плоскостям (см. *Блеск минералов*). Излом раковинистый, неровный (см. *Излом минералов*). В шлифах бесцветный до нежно-розового со слабым плеохроизмом в желтовато-красных топах. Двухосный, положительный;  $2V = 63—76^\circ$ . Показатели преломления:  $n_g = 1,724 - 1,751$ ;  $n_m = 1,716 - 1,741$ ;  $n_p = 1,711 - 1,738$ ;  $n_g - n_p = 0,011 - 0,014$ . Образуется при сравнительно низкотемпературном контактом и региональном метаморфизме осадочных марганцевых руд. Известен также как гидротермальный минерал в месторождениях марганца. Встречается среди кристаллических сланцев и гнейсов. Относительно легко выветривается с образованием черных глин или прожилков гидроокислов марганца. Получают Р. сплавлением окиси марганца и двуокиси кремния; часто наблюдается в доменных шлаках, богатых марганцем. Массивные породы, состоящие из Р., используют как поделочный камень, материал для внутренней отделки колонн и стен небольшой площади в уникальных зданиях. Из продуктов разрушения Р. получают марганец.

Лит.: Бетехтин А. Г. Минералогия. М., 1950; Лазаренко Е. К. Курс минералогии. М., 1971; Дир У. А., Хауи

Р. А., Зусман Дж. Породообразующие минералы, т. 2. Пер. с англ. М., 1965.

В. Т. Латыш.

**РОДОХРОЗИТ** (от греч.  $\rho\acute{o}\delta o\varsigma$  — роза и  $\chi\rho\omicron\sigma\iota\varsigma$  — окраска),  $Mn[CO_3]$  — минерал класса *карбонатов*. Образует непрерывные изоморфные ряды с карбонатами железа и кальция. Марганец частично замещается магнием, цинком, кобальтом и кадмием. Разности по составу: кальциевый, железистый (феррородохрозит), магниевый, цинковый (цинкородохрозит). Структура островная, сингония тригональная, вид симметрии дитригонально - скаленоэдрический. Кристаллы редки, толстотаблитчатые, призматические, ромбоэдрические, скаленоэдрические. Двойники по (0112), пластинчатые. Спайность совершенная по (1011) (см. *Спайность минералов*). Агрегаты зернистые, почковидные и шаровидные, кристаллические корки, землистые массы. *Плотность* 3,7 г/см<sup>3</sup>. Хрупкий. *Твердость* 3,5—4. Розовый, красный, желтовато-серый, коричневый, в проходящем свете бесцветный до бледно-розового (см. *Цвет минералов*). В катодных лучах светится слабым молочно-голубым цветом. Черта белая. Блеск стеклянный (см. *Блеск минералов*). На воздухе с течением времени окисляется (буреет, чернеет). Одноосный, отрицательный. Показатели преломления:  $n_0 = 1,816$ ;  $n_e = 1,597$ ;  $n_0 - n_e = 0,219$ . Растворяется с шипением в нагретых к-тах. Термическая диссоциация на воздухе происходит при  $t$ -ре 610—635° С. Р. — гидротермальный минерал в низко- и среднетемпературных месторождениях серебра, свинца, цинка и меди, где находится вместе с *кальцитом*, *доломитом*, *сидеритом*, *баритом*, *флюоритом*. В высокотемпературных метасоматических или метаморфических месторождениях находится вместе с др. минералами марганца — *родонитом*, *спессартином*, *браунитом*, в *пегматитах* — вместе с литиофилитом. В значительных массах встречается в морских осадочных месторождениях марганца. Р. получают нагреванием растворов хлорида или сульфата марганца с карбонатом

кальция или бикарбонатом натрия в среде углекислого газа. Используют для выплавки ферромарганца, осадочные руды применяют для подшихтовки при выплавке чугуна и стали, а также в хим. пром-сти.

*Лит.*: Бетехтин А. Г. Минералогия, М., 1950; Лазаренко Е. К. Курс минералогии, М., 1971; Дэна Дж. Д. (в др.) Система минералогии, т. 2, полумом 1. Пер. с англ. М., 1953; Дир У. А., Хауи Р. А., Зусман Дж. Породообразующие минералы, т. 5. Пер. с англ. М., 1966; Костов И. Минералогия. Пер. с англ. М., 1971.

П. В. Зарицкий,

**РОДУСИТ** [от названия греч. о. Родос ( $\rho\acute{o}\delta o\varsigma$ ) в Эгейском море],  $Na_2Mg_3Fe^{3+}[Si_2O_{22}](OH)_2$  — минерал класса *силикатов*, группы *амфиболов*. Образует обычно волокнистые выделения, поэтому назв. «родусит» употребляют чаще всего как синоним родусит-асбеста («голубого асбеста»). Хим. состав (%):  $SiO_2 - 51 \div 57$ ;  $Fe_2O_3 - 12 \div 16$ ;  $FeO - 6 \div 9$ ;  $MgO - 10 \div 15$ ;  $Na_2O - 4 \div 6$ . Примеси: окислы алюминия, титана, калия и кальция. Структура минерала цепочечная, сингония моноклиная, вид симметрии призматический. В природных условиях обычно образует скопления тонковолокнистых кристаллов, поперечно- и продольноволокнистые прожилки. У кристаллов по (110) спайность совершенная (см. *Спайность минералов*). *Плотность* 2,9—3,2 г/см<sup>3</sup>. *Твердость* 5—6. Цвет синий, голубовато-синий с шелковистым блеском (см. *Цвет минералов*). У кристаллов блеск стеклянный (см. *Блеск минералов*). *Плеохроизм* в синих и фиолетовых тонах. Двухосный, отрицательный;  $2V(-) = 40-60^\circ$ . Показатели преломления минерала:  $n_g = 1,65-1,68$ ;  $n_m = 1,64-1,67$ ;  $n_p = 1,63-1,66$ ;  $n_g - n_p = 0,01-0,02$ . Р. образуется при метаморфизме осадочных пород под влиянием богатых натрием растворов (натриевый метасоматоз). В пром-сти используют родусит-асбест, обладающий особенно высокакачественными эластичным, прочным, термо- и кислотостойким волокном.

*Лит.*: Лазаренко Е. К. Курс минералогии, М., 1971; Соболева М. В. Минералогия волокнистых минералов группы амфиболов и серпентина, М., 1972; Дир У. А., Хауи Р. А., Зусман Дж. Породообразующие минералы, т. 2. Пер. с англ. М., 1965. А. Л. Литвин



**РОМАНЦЕМЕНТ** (англ. roman cement, буквально — римский цемент) — цемент, получаемый в результате обжига (не до спекания), последующего тонкого помола известковых или магнезиальных мергелей, содержащих не менее 25% глинистых примесей, либо смесей известняков с глиной и введения добавок. Впервые применен (18 в.) в Англии. В состав Р. входят: искусственные (клинкерные) минералы кальция; алюминаты ( $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ;  $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ ;  $3\text{CaO} \times \text{Al}_2\text{O}_3$ ) и алюмоферриты (примерный состав  $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Важнейшим минералом, определяющим свойства Р., является *белит*. Сроки схватывания Р. зависят от содержания алюминатов кальция, тонкости помола, количества вводимой добавки гипса, а также влажности и температуры окружающей среды. Начало схватывания Р. не ранее 20 мин, конец не позднее 24 ч от начала затворения. Процесс схватывания и твердения обусловлен *гидратацией* хим. соединений, образующихся при обжиге. Продукты гидратации: гидросиликаты кальция (при соотношении  $\text{CaO} : \text{SiO}_2 = 1,2-1,5$ ), трехкальциевый гидроалюминат, двух- и трехкальциевый гидроферрит. Марки Р., характеризующие прочность на сжатие через 28 суток комбинированного твердения (7 суток во влажной среде, 21 сутки в воде), — 25, 50, 100 и 150. Р. равномерно изменяет объем при твердении, не растрескивается при испытании в парах кипящей воды в автоклаве. Тонкость помола: остаток на сите 02 — не более 10%, остаток на сите 008 — не более 25%. Цвет Р. желтый, с оттенками от сероватого до розового. Хранение Р. более двух-трех месяцев не рекомендуется, поскольку ведет к снижению активности. Сырьем для произ-ва Р. служат мергели, содержащие не более 5—8% углекислого магния и с гидравлическим модулем 1,1—1,7. Сырье дробят в молотковых дробилках, обжигают в шахтных или вращающихся печах при  $t$ -рах 800—900 или 1000—1100° С в зависимости от вида сырья. Помол осуществляют в шаровых мельницах, добавляя гипс (3—5%) или гидравлические добавки (10—15%), регулирующие свойства цемента. После помола рекомендуется выдерживать Р. 7—12 суток для гид-

ратации и карбонизации свободной извести и устранения ее вредного действия. Р. служит для приготовления кладочных и штукатурных растворов, применяемых при кладке надземных и подземных сооружений, изготовления бетонов низких марок, искусственных бетонных стеновых камней и мелких блоков для малоэтажного строительства. Растворы и бетоны на Р. можно применять во влажных условиях и при переменном увлажнении и высушивании. Не допускается применение Р. в железобетонных конструкциях. Разновидностью Р. является гидравлическое вяжущее известково-белитового типа, состоящее из ортосиликата кальция и окиси кальция и получаемое обжигом при умеренной температуре (950—1050° С) природных мергелей или искусственных смесей карбоната кальция с кварцевым песком. Это вяжущее применяется для произ-ва автоклавных стеновых материалов. Св-ва Р. регламентируются СНиП-В.2—69, РТУ Латв. ССР 070—64 и ТУ УССР 23—58—66.

Лит.: Б у т т Ю. М. (и др.). Технология вяжущих веществ. М., 1965; В о р о б ь е в Х. С. Вяжущие материалы для автоклавных изделий. М., 1972; В о л ж е н с к и й А. В., В у р о в Ю. С., К о л о к о л ь н и к о в В. С. Минеральные вяжущие вещества. М., 1973. Н. З. Шинкарук.

**РОСТ ЧУГУНА** — необратимое увеличение размеров и объема чугуна при термическом воздействии. В изотермических условиях рост обусловлен *графитизацией* цементита или «внутренним» *окислением* компонентов чугуна. Окислению способствуют соприкасающиеся с поверхностью отливки и друг с другом графитные включения. Чугун с пластинчатым графитом увеличивается в объеме с большим темпом, чем чугун с *графитом шаровидным*. Если нагревы и охлаждения чередуются, Р. ч. обуславливается *релаксацией* термических напряжений и образованием *трещин* (если теплосмены ускоренные) или возникновением диффузионных *микропор* (если теплосмены медленные). Накопление пор происходит под действием процессов растворения и осаждения. При нагреве чугуна графитные включения растворяются,

на их месте появляются поры. В процессе последующего охлаждения графит выделяется на поверхности пор и включений; полностью поры он не заполняет, а частично выделяется и в металлической основе чугуна. Если количество связанного углерода до и после нагрева одинаково, Р. ч. определится объемом незаполненных графитом пор. Р. ч. особенно велик, если при нагреве происходит полиморфное превращение железа, сопровождающееся резким изменением растворимости углерода. Сопутные тепловые процессы могут увеличить объем отливки в два-три раза, а чугун становится настолько рыхлым, что речется пожом. Влияние примесей на Р. ч. зависит от условий теплового воздействия. Карбидообразующие элементы, напр. хром, обычно препятствуют росту. При наличии *цементита* росту в субкритическом интервале т-ры способствуют графитизирующие элементы. Кремний и алюминий интенсифицируют рост, связанный с растворно-осадительными процессами. Однако при высоком содержании примесей сохраняется ферритная (см. *Феррит*) структура и такие чугуны (*силалы, чугуны*) практически не растут. Стойкость чугуна к росту повышают и *химико-термической обработкой*, в результате к-рой графит и металлическая основа будут разделены непроницаемым для углерода слоем инородных фаз. Помимо чугуна рост объема наблюдается в *графитизированных сталях*.

Лит.: Гаршкович Н. Г. Кристаллизация и свойства чугуна в отливках. М.—Л., 1966; Баранов А. А. [и др.]. Рост чугуна и стали при термоциклировании. К., 1967; Пивоварский Е. Высококачественный чугун. т. 1—2. Пер. с нем. М., 1965. А. А. Баранов.

**РТУТЬ** (Hydargyrum), Hg — хим. элемент II группы *периодической системы элементов*; ат. н. 80, ат. м. 200,59. Серебристо-белый жидкий металл. В соединениях проявляет степени окисления +1 и +2. Природная Р. состоит из стабильных изотопов  $^{196}\text{Hg}$ ,  $^{198}\text{Hg}$ ,  $^{199}\text{Hg}$ ,  $^{200}\text{Hg}$ ,  $^{201}\text{Hg}$ ,  $^{202}\text{Hg}$  и  $^{204}\text{Hg}$ . Получены 18 радиоактивных изотопов, из к-рых наибольшее практическое значение имеют изотопы  $^{203}\text{Hg}$  и  $^{205}\text{Hg}$  с периодами

полураспада соответственно 47 дней и 5,1 мин. Р. и ее соединения известны с древнейших времен. Содержание Р. в земной коре  $8,3 \cdot 10^{-6}\%$ . Известно около 30 минералов Р., включая ртуть самородную и амальгамы различных металлов. Некоторые из минералов (киноварь  $\text{HgS}$ , ее разновидность метациннабарит, линнгостит  $\text{HgS} \cdot 2\text{Sb}_2\text{S}_3$  и тиманнит  $\text{HgTe}$ ) встречаются в сравнительно больших количествах и являются источником пром. добычи металла. Кристаллическая решетка Р. ромбоэдрическая, расстояние между атомами, равное постоянной решетки простейшего ромбоэдра,  $2,999 \text{ \AA}$ . Атомный радиус  $1,60 \text{ \AA}$ , ионный радиус  $\text{Hg}^+$  равен  $1,12 \text{ \AA}$ . Р. — единственный металл, к-рый остается жидким при низких т-рах (вплоть до т-ры —  $38,87^\circ \text{C}$ ). Потенциалы ионизации  $\text{Hg}^0 \rightarrow \text{Hg}^+ \rightarrow \text{Hg}^{2+} \rightarrow \text{Hg}^{3+} \rightarrow \text{Hg}^{4+}$  соответственно 10,41; 18,55; 32,43 и 45,98 в. Плотность при т-рах 0 и  $20^\circ \text{C}$  равна соответственно 13,5951 и  $13,5459 \text{ г/см}^3$ ;  $t_{\text{кип}}$   $356,58^\circ \text{C}$ ; температурный коэфф. объемного расширения твердой Р. в интервале т-ры от  $-89,9$  до  $-39,5^\circ \text{C}$  изменяется от  $12,5 \cdot 10^{-5}$  до  $17,1 \cdot 10^{-5} \text{ град}^{-1}$ ; температурный коэфф. объемного расширения жидкой Р. в интервале т-ры от  $-38,87$  до  $350^\circ \text{C}$  изменяется от  $1,823 \cdot 10^{-4}$  до  $1,889 \cdot 10^{-4} \text{ град}^{-1}$ ; теплоемкость (кал/г·град): 0,0339 (т-ра  $-38,87^\circ \text{C}$ ); 0,03353 (т-ра  $0^\circ \text{C}$ ); 0,03334 (т-ра  $20^\circ \text{C}$ ); 0,03275 (т-ра  $100^\circ \text{C}$ ) и 0,0324 (т-ра  $350^\circ \text{C}$ ); удельное электрическое сопротивление (т-ры —  $30$ ; 0 и  $20^\circ \text{C}$ ) равно соответственно 0,91700; 0,94123 и 0,95833 ом·см. Металлическая Р. диамагнитна. Вязкость жидкой Р. (т-ра  $20^\circ \text{C}$ )  $0,01544 \text{ г/см} \cdot \text{сек}$ , поверхностное натяжение  $480 \text{ дин/см}$ . Ртутный пар при низких т-рах состоит в основном из атомов, с повышением т-ры степень ассоциации увеличивается, а при критической т-ре он почти целиком состоит из двухатомных молекул. Давление насыщенных паров Р. (мм рт.ст.):  $1,447 \cdot 10^{-8}$  (т-ра  $-70^\circ \text{C}$ );  $2,046 \cdot 10^{-4}$  (т-ра  $0^\circ \text{C}$ );  $1,2979 \cdot 10^{-3}$  (т-ра  $20^\circ \text{C}$ ) и  $1,3394 \times 10^{-2}$  (т-ра  $50^\circ \text{C}$ ). Твердую Р.,

ак и свинец, можно ковать, протягивать через фильеры, резать ножом и т. д. Твердость по Моосу замерзшей Р. — 1,5. Сжимаемость жидкой Р. (т-ра 30° С, давление от 1 до 50 бар)  $4,051 \cdot 10^{-6}$  бар<sup>-1</sup>, коэфф. сжимаемости твердой альфа-ртути (т-ра — 73° С, норм. давление)  $3,52 \times 10^{-6}$  ат<sup>-1</sup>. При невысоких т-рах Р. инертна ко многим агрессивным жидкостям и газам, включая кислород воздуха. Она практически не взаимодействует с концентрированной серной и соляной к-тами, но хорошо растворяется в азотной к-те, «царской водке», в горячей концентрированной серной к-те. При нагревании на воздухе окисляется. Если в Р. есть примеси свинца, цинка, меди, кадмия и др., поверхность ее покрывается серой пленкой окислов. С кислородом Р. образует окись HgO, имеющую красную и желтую кристаллические модификации, с галогенами — соединения типа Hg<sub>2</sub>G<sub>2</sub> и HgG<sub>2</sub> (где G — фтор, хлор, бром и йод). Наибольшее значение имеют хлориды Р.: Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> — каломель — белые кристаллы, мало растворимые в воде, а также HgCl<sub>2</sub> — сулема — бесцветные кристаллы, растворимые в воде. При взаимодействии Р. с серой образуется сульфид HgS, известный в трех модификациях: альфа-киноварь — красная, метациннабарит — черная и бета-киноварь. Метациннабарит и бета-киноварь неустойчивы и со временем переходят в обыкновенную киноварь. Из солей Р. обычных кислородных к-т важнейшими являются нитраты и сульфаты. Нитрат закиси Hg<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> × 2H<sub>2</sub>O — бесцветные кристаллы, растворимые в воде. Нитрат окиси Hg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> — расплывающиеся на воздухе желтовато-белые кристаллы. Сульфат закиси Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> — белые или бесцветные кристаллы, сульфат окиси HgSO<sub>4</sub> — бесцветные кристаллы. Растворением окиси HgO в растворе сильной к-ты, а также взаимодействием щелочного цианида и соли двухвалентной Р. получают бесцветные кристаллы цианида Hg(CN)<sub>2</sub>. При нагревании смеси Р., концентрированной азотной к-ты и спирта образуется цианат Hg(CNO)<sub>2</sub> — гремучая Р. — белые кристаллы, взрывающиеся при ударе. Взаимодействуя с

металлами, Р. образует амальгамы. Известно большое количество ртуторганических соединений, в к-рых атомы Р. непосредственно связаны с атомами углерода. Эти соединения находят применение в органическом синтезе при получении элементоорганических соединений. В промышленности металлическую Р. получают гл. обр. пирометаллургическим способом — окислительным обжигом ртутных руд или их концентратов при т-ре 700—800° С в пламенных, трубчатых, многоподовых и муфельных печах, а также в печах кипящего слоя. При обжиге руды, содержащей, напр., киноварь, Р. восстанавливается до металла, и ее пары вместе с сернистым газом, образующимся при разложении сульфида, попадают в конденсационную систему, где смесь газов охлаждается, пары Р. конденсируются и Р. стекает в приемники. Для получения металла гидрометаллургическим способом сырье, содержащее Р. в виде сульфида, вначале обрабатывают водным раствором сульфида натрия и едкого натра. Получающийся при этом водный раствор соединения HgS × Na<sub>2</sub>S цементируют алюминием или подвергают электролизу; выделившуюся Р. фильтруют и затем перегоняют в вакууме. Весьма перспективен способ получения Р., основанный на обжиге ртутного сырья в вакууме. Р. высоких марок чистоты, а также сверхчистая Р. может быть получена при комплексом использовании спец. хим. очистки, перегонки под пониженным давлением воздуха, электролитическим рафинированием в электролизерах с биполярными электродами и последующим перегревом паров Р. выше т-ры 1000° С. Металлическую Р. используют в химии, металлургии, энергетике, электро- и радиотехнике, в приборостроении, строительном деле и др. В хим. промышленности ртутные катоды применяют для электрохим. получения едкого натра и хлора, а также многочисленных органических соединений. Способность Р. образовывать амальгамы используют для комплексной переработки полиметаллического сырья методами амальгамной металлургии, для получения высокодисперсных

металлических порошков, многокомпонентных сплавов заданных составов, чистых и сверхчистых металлов, содержание примесей в к-рых не превышает  $10^{-6}$ — $10^{-8}\%$ . В энергетике Р. используют как рабочее тело в мощных бинарных установках пром. типа, где для генерации электр. энергии на первых ступенях применяют ртутно-паровые турбины, а па второй — турбины, работающие на водяном паре. Кроме того, Р. используют в ядерных реакторах для отвода тепла. Пары Р. применяют в люминесцентных лампах дневного света, а также в ртутных кварцевых лампах низкого, высокого и сверхвысокого давления. Помимо этого, пары Р. используют в газотронах, газонаполненных тиратронах и триодах. Особенно широко используют Р. в вакуумной технике. Ртутные диффузионные насосы незаменимы при получении сверхвысокого (порядка  $10^{-13}$  мм рт. ст.) вакуума. В лабораторной практике Р. применяют в барометрах, манометрах, вакуумметрах, термометрах, затворах, прерывателях, высоковакуумных насосах, всевозможных реле, терморегулирующих устройствах. Ее используют в качестве балластной, термостатирующей и уплотняющей жидкости. Р. нашла применение в *полярографическом анализе*. Р. и амальгамы используют при амперометрическом и потенциометрическом титровании, кулонометрическом анализе. С помощью Р. определяют *пористость* материалов. Р. применяют также для точной калибровки мерной посуды, для определения диаметров капиллярных трубок. Широкое применение находят также соединения Р.: напр., окись  $\text{HgO}$  используют в качестве окислителя, для изготовления красок; искусственный сульфид  $\text{HgS}$  — составная часть *люминофоров* на основе сульфида кадмия и *катализаторов* в органическом синтезе.

Лит.: Вукалович М. П. [и др.]. Теплофизические свойства ртути. М., 1971; Мельников С. М. *Металлургия ртути*. М., 1971; Справочник химика, т. 1. Л., 1971; Пугачевич П. П. Работа со ртутью в лабораторных и производственных условиях. М., 1972; Некрасов Б. В. *Основы общей химии*, т. 2.

**РУБИДИЙ** (Rubidium; от лат. rubidus — красный, темно-красный), Rb — хим. элемент I группы *периодической системы элементов*; ат. н. 37, ат. м. 85,47. Серебристо-белый металл. В соединениях проявляет степень окисления +1. Природный Р. состоит из стабильного изотона  $^{85}\text{Rb}$  (72,15%) и радиоактивного изотопа  $^{87}\text{Rb}$  (27,85%) с периодом полураспада  $5 \cdot 10^{10}$  лет. Получено более 20 радиоактивных изотопов, из к-рых наибольшее применение находит изотоп  $^{86}\text{Rb}$  с периодом полураспада 18,66 дней. Р. открыли (1861) нем. химик Р. В. Бунзен и нем. физик Г. Р. Кирхгоф при изучении спектра гексахлороплатинатов щелочных металлов, осажденных из маточника после разложения одного из образцов *лепидолита*. Металлический Р. впервые получил (1863) Р. В. Бунзен восстановлением гидротартрата рубидия углеродом. Р. — один из редких и весьма рассеянных элементов. Содержание его в земной коре  $1,5 \cdot 10^{-2}\%$ . В свободном состоянии в природе не встречается из-за большой хим. активности. Входит в состав 97 минералов, из к-рых источниками получения Р. служат лепидолит и *циннвальдит*. Содержится в магматических, щелочных и осадочных породах, в гранитных *пегматитах*, почве, во мн. солях, в морской воде, живых организмах и растениях, в каменном угле. Кристаллическая решетка Р. — объемноцентрированная кубическая с периодом  $a = 5,70 \text{ \AA}$  (т-ра  $0^\circ \text{C}$ ). Атомный радиус  $2,48 \text{ \AA}$ , ионный радиус  $\text{Rb}^+$  равен  $1,49 \text{ \AA}$ . *Плотность* (т-ра  $0^\circ \text{C}$ )  $1,5348 \text{ г/см}^3$ ;  $t_{\text{пл}} 38,7^\circ \text{C}$ ;  $t_{\text{кип}} 703^\circ \text{C}$ ; ср. термический коэфф. линейного расширения в интервале т-р  $0$ — $38^\circ \text{C}$  равен  $9,0 \cdot 10^{-5} \text{ град}^{-1}$ ; *теплоемкость* при т-рах  $0$  и  $25^\circ \text{C}$  равна соответственно  $7,05$  и  $7,43 \text{ кал/г-атом} \cdot \text{град}$ ; удельное *электрическое сопротивление* при т-ре  $0^\circ \text{C}$  составляет  $11,25 \text{ мком} \cdot \text{см}$ . Металлический Р. парамагнитен. Р. — мягкий, пластичный металл. Твердость по шкале Мооса — 0,3;  $HV = 0,022$ ; модуль норм. упругости  $240 \text{ кгс/мм}^2$ ; давление истечения при

т-ре 22° С равно 0,08 ккал/мм<sup>2</sup>; сжимаемость при комнатной т-ре  $5,20 \times 10^{-3}$  ккал/мм<sup>2</sup>. Пары Р. окрашены в оранжевый цвет. Летучие соединения Р. окрашивают пламя газовой горелки в синева-красный (фиолетовый) цвет. Р. отличается высокой реакционной способностью, превышающей реакционную способность калия, натрия и лития. На воздухе металл мгновенно окисляется с воспламенением, образуя перекись  $Rb_2O_2$  и надперекись  $RbO_2$ . С кислородом в зависимости от условий окисления дает окись  $Rb_2O$ , перекись  $Rb_2O_2$ , надперекись  $RbO_2$ , озонид  $RbO_3$  и гидроокись  $RbOH$ . При взаимодействии с водородом образуется гидрид  $RbH$  — белое кристаллическое вещество, отличающееся большой хим. активностью. Р. непосредственно соединяется (с воспламенением) с галогенами, образуя *галогениды*  $RbF$ ,  $RbCl$ ,  $RbBr$  и  $RbI$  — бесцветные кристаллы, хорошо растворимые в воде и мн. органических растворителях. В жидком азоте при электр. разряде между электродами, изготовленными из Р., получают нитрид  $Rb_3N$  — зеленый или синий очень гигроскопичный малоустойчивый порошок. Обменной реакцией между азидом бария и сульфатом Р., взаимодействием амида Р. с закисью азота получают азид  $RbN_3$ . Известны соединения рубидия с серой, селеном и теллуром — *халькогениды*. Сульфид  $Rb_2S \cdot 4H_2O$  — белый мелкокристаллический порошок, расплавляющийся на воздухе; безводный  $Rb_2S$  — темно-красный кристаллический порошок. Белый кристаллический порошок селенида  $Rb_2Se$  и светло-желтый порошок теллурида  $Rb_2Te$  разлагаются на воздухе. С углеродом Р. образует ацетилид  $Rb_2C_2$ , соединения  $C_8Rb$ ,  $C_{24}Rb$  и др.; с фосфором — фосфиды  $Rb_2P_5$ ,  $RbPH_2$ , с кремнием — силицид  $RbSi$ . При замене водорода неорганической к-ты на Р. получают соответствующую соль — сульфат, карбонат, нитрат и др. Со мв. металлами, включая щелочные, Р. образует сплавы. В реакциях с неорганическими соединениями ведет себя как восстановитель. В промышленности рубидий Р. получают в основном вакуумно-термическим восстановлением, действуя на соли Р., напр. на галогениды, соединения

или кальцием при высоких т-рах в вакууме. Для произ-ва Р. прибегают также к электрохимическому способу. При электролизе, напр., расплава хлорида  $RbCl$  на жидком свинцовом катоде получают свинцоворубидиевый сплав, из к-рого металлы выделяют дистилляцией в вакууме. Небольшое количество очень чистого металла получают нагреванием азида Р. до т-ры 390—395° С в вакууме. Пары Р. используют в лазерах, в чувствительных магнитометрах, необходимых при космических исследованиях, геофизических поисках нефти и т. п. Лампы низкого давления с парами Р. используют как источники резонансного излучения. Металлический Р. применяют в гидридных топливных элементах, он входит в состав металлических *теплоносителей* для ядерных реакторов, используется для изготовления высокоэффективных фотоэлектронных умножителей, находит применение в вакуумных радиолампах — в качестве *геттера* и для создания положительных ионов на нитях накала. Кроме того, Р. используют в ядерных гироскопах, с помощью к-рых определяют изменение углового положения или угловую скорость в сверхстабильных стандартах частот; он входит в состав смазочных материалов, используемых в реактивной и космической технике; окись  $Rb_2O$  используют в сложных фотокатодах, она входит в состав электродных стекол, рН-метров; смесь хлоридов Р. и меди применяют при изготовлении термисторов для повышенных т-р (до 290° С).

*Лит.:* Перельман Ф. М. Рубидий и цезий. М., 1960; Шпильрайн Э. Э. [и др.]. Теплофизические свойства щелочных металлов. М., 1970; Коган В. И., Названова В. А., Солодов Н. А. Рубидий и цезий. М., 1971; Справочник химика, т. 1. Л., 1971; Некрасов Б. В. Основы общей химии, т. 2. М., 1973; Реми Г. Курс неорганической химии, т. 1. Пер. с нем. М., 1972.

П. П. Пугачевич.

**РУБИН** (от лат. *rubeus* — красный),  $Al_2O_3$  — минерал класса *окислов*. Прозрачная драгоценная разновидность *корунда* красного цвета. Содержит окись хрома (2—3%), примеси железа, титана, марганца, никеля, ванадия и др. (0, n% и менее). Хром

увеличивает параметры элементарной ячейки Р. по сравнению с корундом и несколько искажает плотнейшую упаковку атомов кислорода. Кристаллы боченковидные, диспирамидальные, призматические, столбчатые. Двойники по (10 $\bar{1}$ 1), реже по (0001). Спайность отсутствует (см. *Спайность минералов*), отдельность по (0001) и (10 $\bar{1}$ 1). Твердость 9. Окраска обусловлена электронными переходами иона хрома. В зависимости от содержания окиси хрома цвет меняется от розового до темно-красного (см. *Цвет минералов*). Блеск алмазный до стеклянного (см. *Блеск минералов*). Драгоценные разновидности прозрачны. Одноосный, отрицательный. Показатели преломления:  $n_0 = 1,770$ ;  $n_e = 1,762$  (изменяются в зависимости от содержания окиси хрома и др. примесей). Способен генерировать когерентные волны. Образование Р. связано с контактовым или региональным метаморфизмом и метасоматическими процессами. Основ. часть ювелирных Р. добывается из россышей. Искусственные Р. получают преим. методом Вернейля, используя алюмоаммиачные квасцы с добавлением окиси хрома. Р. синтезированы также в гидротермальных условиях. Совершенные кристаллы используют как драгоценные камни. Кроме того, Р. применяют при изготовлении точных приборов, в качестве часовых камней и др. Искусственные кристаллы Р. используют как активную среду лазеров.

*Лит.*: Минералы. Справочник, т. 2, в. 2. М., 1965; Дир У. А., Хауи Р. А., Зусман Дж. Порообразующие минералы, т. 5. Пер. с англ. М., 1966; Вильке К. Т. Методы выращивания кристаллов. Пер. с нем. Л., 1968.

**РУТЕНИЙ** [Ruhenum; от лат. назв. России (Ruthenia)], Ru — хим. элемент VIII группы *периодической системы элементов*; ат. н. 44, ат. м. 101,07; относится к металлам группы платины. В соединениях проявляет степени окисления от +1 до +8, из них наиболее характерны +3, +4, +6 и +8. Серебристо-белый металл, в порошке — серого цвета. Твердый и хрупкий. Природный Р. состоит из стабильных изото-

пов с массовыми числами 96 (5,57%), 98 (1,86%), 99 (12,7%), 100 (12,6%), 101 (17,1%), 102 (34,6%) и 104 (18,5%). Искусственные радиоактивные изотопы Р. образуются в результате деления ядер урана и плутония. Важнейшие из них  $^{103}\text{Ru}$  и  $^{106}\text{Ru}$  с периодами полураспада соответственно 39,8 суток и 1,01 года. Р. открыл (1844) рус. химик К. К. Клаус при исследовании уральской самородной платины. Редкий и очень рассеянный элемент, содержание его в земной коре  $5 \cdot 10^{-7}\%$ . Содержится в виде изоморфной примеси (0,2 ÷ 20%) в минералах группы осмистого иридия (напр., рутениевый сысерскит и рутениевый невьянскит), встречающихся вместе с минералами платины. Находится также в сульфидных медно-никелевых рудах. Накапливается в процессе работы ядерных реакторов. Кристаллическая структура Р. гексагональная плотноупакованная типа магния, с периодами решетки  $a = 2,7053 \text{ \AA}$  и  $c = 4,2820 \text{ \AA}$  (т-ра 11° С). Плотность (т-ра 20° С)  $12,45 \text{ г/см}^3$ ;  $t_{\text{пл}} 2334 \pm 10^\circ \text{ С}$  (монокристаллического Р. чистотой 99,98%);  $t_{\text{кип}}$  около  $4100^\circ \text{ С}$ ; удельная теплоемкость  $0,0569 \text{ кал/г.град}$  (т-ра 25° С); коэфф. теплопроводности  $0,251 \text{ кал/см.сек.град}$  (т-ра 20° С); коэфф. линейного расширения в интервале т-р 0—100° С составляет  $9,1 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$ ; удельное электрическое сопротивление при т-ре 25° С равно  $7,427 \text{ мком.см.}$ ; температурный коэфф. электр. сопротивления  $0,0042 \text{ град}^{-1}$  (в интервале т-р 0—100° С); удельная парамагн. восприимчивость  $0,427 \cdot 10^{-6}$  (т-ра 25° С). Р. труднолетуч (давление его насыщенного пара при т-ре 2000° С составляет  $1 \cdot 10^{-4} \text{ мм рт. ст.}$ ). Мех. св-ва Р., особенно пластичность, сильно зависят от степени чистоты и термообработки. У отожженного Р. модуль норм. упругости  $48\,500 \text{ кгс/мм}^2$ ; модуль сдвига  $17\,200 \text{ кгс/мм}^2$ ; предел прочности на растяжение  $50 \text{ кгс/мм}^2$ ;  $HV = 200\text{—}350$ , по др. данным —  $260\text{—}500$  (диапазон значения обусловлен анизотропией). Поликристаллический Р. — практически недеформируемый металл, с трудом поддающийся пластическому деформи-

поверхности при температуре выше  $1500^{\circ}\text{C}$ . Зон-парафинированный монокристаллический Р. пластичен при комнатной температуре (выдерживает изгиб вручную более чем на  $90^{\circ}$ ). Р. обладает высокой коррозионной стойкостью. В виде компактного металла не растворяется в к-тах и «царской водке», однако на него действуют раствор гипохлоритов щелочных металлов, расплавы щелочей и перекисей. Сплавления порошок Р. со смесью щелочи и сильного окислителя (перекисей натрия или бария), получают растворимые в воде рутенаты типа  $\text{M}_2\text{RuO}_4$ . Р. может быть переведен в раствор электролитически. При комнатной температуре Р. не окисляется. При нагревании на воздухе или в токе кислорода окисляется до двуокиси  $\text{RuO}_2$ , при сильном прокаливании постепенно улетучивается вследствие образования четырехоксида  $\text{RuO}_4$ . Четырехокись Р. — твердое с резким запахом летучее вещество золотисто-желтого цвета,  $t_{\text{пл}} 25^{\circ}\text{C}$ , ядовитое, очень сильный окислитель, восстанавливается при соприкосновении со многими органическими веществами со взрывом. При нагревании порошкообразного Р. с фтором, хлором, серой и фосфором образуются соответственно  $\text{RuF}_5$ ,  $\text{RuCl}_3$ ,  $\text{RuS}_2$  и  $\text{RuP}_2$ . С азотом металлический Р. не взаимодействует, но может связывать азот воздуха, включая его в комплексные соединения. Р. практически не растворяет водород, но в мелкоизмельченном состоянии легко его поглощает (1 объем рутениевой черни сорбирует до 1500 объемов водорода). Как и все металлы группы платины, образует многочисленные комплексные соединения, напр. прочные аммиаки типа  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{X}_3$ . Хлориды Р. легко образуют кислотосоединения типов  $\text{M}_2[\text{RuCl}_6]$  и  $\text{M}_2[\text{RuCl}_5]$ . Гексахлорорутенат аммония  $(\text{NH}_4)_2 \times [\text{RuCl}_6]$ , труднорастворимый в растворах хлористого аммония, является промежуточным продуктом в процессе получения металлического рутения. Р. сплавляется с большинством металлов. С переходными металлами образует широкие области твердых растворов на основе компонентов и промежуточные фазы со структурой типов  $\text{CsCl}$  и  $\text{Cr}_3\text{Si}$ , *сигма-фазы* и *Лавеса фазы*. Обладает каталитическими свойствами, часто проявляя высокую

селективность в реакциях органического синтеза. Источником получения Р. служат рутениевые концентраты — полупродукты переработки концентратов платиновых металлов. Рутениевый концентрат плавят со смесью щелочи и селитры либо спекают с перекисью натрия или бария, отгоняя Р. в виде четырехоксида. Пары четырехоксида улавливают соляной кислотой. Из полученного раствора добавляют хлористого аммония Р. осаждают в виде гексахлорорутената аммония. Осадок прокалывают и восстанавливают в токе водорода, получая рутениевый порошок чистотой 99,9%. Р. поставляют в виде порошка или спрессованных и спеченных из него прутков. Выплавляют Р. и его сплавы в индукционных печах (в тиглях из стабилизированной двуокиси циркония или электроплавенного магнетита) или в дуговых печах в среде аргона или в вакууме. Добавки Р. значительно повышают твердость, прочность, электросопротивление и коррозионную стойкость сплавов. Р. вводят вместо дорогостоящего иридия в сплавы (с платиной и палладием), используемые для изготовления износостойких деталей различных измерительных приборов, мощных и слаботочных электроконтактов, ювелирных изделий. Из сплавов иридия с Р. изготавливают электроды терморпар, эксплуатируемых до температуры  $2000^{\circ}\text{C}$ . Металлический Р., его сплавы и металлоорганические соединения используют в качестве катализатора при синтезе органических и неорганических продуктов (синильной кислоты из аммиака и метана, полиэтилена, глицерина из целлюлозы, в различных реакциях гидрирования). Комплексную аммонийную соль Р. «рутениевую красную» применяют в качестве краски по фарфору, а некоторые соединения Р. — как стойкие красители в стеклах и эмалях.

Лит.: Головин В. А., Ульянова Э. Х. Свойства благородных металлов и сплавов (Справочник). М., 1964; Звягинцев О. Е. [и др.]. Химия рутения. М., 1965; Масленников И. Н., Чугаев Л. В. Металлургия благородных металлов. М., 1972; Савицкий Е. М. [и др.]. Металловедение платиновых металлов. М., 1975; Джаффи Р., Мейкат Д. Дж., Дуглас Р. У. Рений и

тугоплавкие металлы платиновой группы. Пер. с англ. М., 1963; Tugwell G. L. Uses for noble metals in industry. «Metall progress», 1965, v. 87, № 6. Т. Д. Штеня. **РУТИЛ** (от лат. *rutilus* — изжелта-красный),  $\text{TiO}_2$  — минерал класса окислов. Железосодержащая разновидность наз. *нигрином*, а с железом и ниобием — *ильменорутилом*. Хим. состав (%): Ti — 60; O — 40. Примеси (%): Nb — до 32; Ta — до 38;  $\text{Fe}^{3+}$  — до 12;  $\text{Fe}^{+2}$  — до 15; Cr — до 4; Sn — до 2. Структура цепочечная, сингония тетрагональная, вид симметрии дитетрагонально-дипирамидальный. Встречается в виде удлиненных по оси *c* кристаллов призматического габитуса, столбчатого и игольчатого облика. Главные формы кристаллов: {100}, {111}, {110} и {101}. Характерны двойники по {101}; коленчатые с углом срращения  $120^\circ$ , полисинтетические, реже — тройники, шестерники или восьмерники. Сложносетчатые двойниковые сростки игольчатых кристаллов наз. *сагениитами*. Грани призм кристаллов часто покрыты вертикальной штриховкой, бороздками или бугорками. Спайность по {110} отчетливая, по {111} несовершенная (см. *Спайность минералов*). *Плотность* 4,2—4,4 г/см<sup>3</sup>, а у разновидей, обогащенных железом, ниобием и танталом, до 5,6 г/см<sup>3</sup>. *Твердость* 6,0—6,5. Хрупкий. Цвет красно-бурый, красный, буровато-желтый, бурый, иногда синеватый и фиолетовый. Железо-, ниобий- и танталсодержащие разновидности окрашены обычно

в черный цвет, а хромсодержащие — в зеленый и черный (см. *Цвет минералов*). Черта желтая и желтовато-бурая. Блеск металлоидный, алмазный (см. *Блеск минералов*). Излом раковистый или неровный (см. *Излом минералов*). Отличается полупроводниковыми св-вами. Под микроскопом в проходящем свете обычно коричнево-красный и красный. *Плеохроизм* по  $N_g$  — буровато-желтый до желто-зеленого, темный кроваво-красный до черного; по  $N_p$  — желтый до буроватого и буровато-красного. Одноосный, положительный, иногда аномально двухосный. Удлинение положительное. Показатели преломления очень высокие:  $n_g = 2,903$ ;  $n_p = 2,616$ . В к-тах не растворяется. Паяльной трубкой не плавится. При нагревании до т-ры  $700^\circ\text{C}$  становится черным, при охлаждении прежний цвет восстанавливается. Р. — широко распространенный минерал магматических, метаморфических и осадочных пород. Встречается в кристаллических *сланцах*, *гнейсах*, амфиболитах, некоторых *пегматитах*, жилах альпийского типа. Как устойчивый минерал, Р. накапливается в россыпях, образуя крупные россыпные месторождения. Его получают разложением четыреххлористого или четырехфтористого титана при т-ре красного жара или при сплавлении двуокиси титана с *бурой*, фосфорной солью или вольфрамо-кислым натрием. Р. используют для получения металлического титана. Лит.: Бетехтин А. Г. Курс минералогии. М., 1961; Лазаренко Е. К. Курс минералогии. М., 1971.

С. Н. Цымбал.

## С

**САМАН** (тюрк., букв. — солома), а до б а — безобжиговый камень (кирпич-сырец). Один из древнейших строительных материалов, применявшихся в беслесных районах Европы и Ср. Азии. Изготавливается из пластичной жирной глины с добавками соломен-

ной резки или др. волокнистых материалов (напр., костры, мякины), к-рые предохраняют С. от растрескивания, повышают его *водостойкость* и понижают *теплопроводность*. Размеры С. (см): крупный —  $40 \times 19 \times 13$ , средний —  $36 \times 17 \times 13$ , мел-



ний —  $33 \times 16 \times 12$  Объемная масса  $1400\text{—}1600 \text{ кг/м}^3$ , предел прочности на сжатие  $15\text{—}25 \text{ кгс/см}^2$ . Произ-во С. заключается в приготовлении пластичного раствора, заполнении им деревянных форм и сушке отформованных изделий на воздухе. С. используют для строительства одно- и двухэтажных зданий в качестве несущего, а чаще ограждающего стенового материала.

*С. П. Ничипоренко*  
**САМАРИЙ** (Samarium; по имени русского инженера В. Е. Самарского-Быховца), Sm — хим. элемент III группы *периодической системы элементов*; ат. н. 62, ат. м. 150,4; относится к *редкоземельным элементам*. В соединениях проявляет степень окисления гл. обр. +3, редко +2. Серебристо-белый металл, на воздухе быстро тускнеет, покрываясь серой окисной пленкой. Природный С. состоит из изотопов  $^{144}\text{Sm}$  (3,09%),  $^{147}\text{Sm}$  (15,07%),  $^{148}\text{Sm}$  (11,27%),  $^{149}\text{Sm}$  (13,82%),  $^{150}\text{Sm}$  (7,47%),  $^{152}\text{Sm}$  (26,63%) и  $^{154}\text{Sm}$  (22,53%), из к-рых изотоп  $^{147}\text{Sm}$  — альфа-радиоактивен, с периодом полураспада, равным  $1,3 \times 10^{11}$  лет.

Получены радиоактивные изотопы с массовыми числами 141—143, 145, 146, 151, 153 и 155—157. Некоторые изотопы С., образующиеся при делении урана и плутония, являются «реакторными ядами». С. открыл (1879) франц. химик П.-Э. Лекок де Буабодран. Содержит С. в земной коре  $7,0 \cdot 10^{-4}\%$ . В минералах монаците и бастнезите содержится 0,7—1,3%  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ . С. при комнатной т-ре имеет ромбоэдрическую кристаллическую решетку (альфа-самарий) с периодом  $a = 8,996 \text{ \AA}$  и  $\alpha = 23^\circ 13'$ . При т-ре  $917^\circ \text{C}$  альфа-самарий переходит в бета-самарий с объемноцентрированной кубической решеткой и периодом  $a = 4,07 \text{ \AA}$ . Плотность (т-ра  $20^\circ \text{C}$ )  $7,536 \text{ г/см}^3$ ;  $t_{\text{пл}} 1072^\circ \text{C}$ ;  $t_{\text{кип}} 1800^\circ \text{C}$ . Теплоемкость С. (т-ра  $25^\circ \text{C}$ )  $6,80 \text{ кал/г-атом} \cdot \text{град}$ ; температурный коэфф. линейного расширения  $10,4 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$  (т-ра  $25^\circ \text{C}$ ). Удельное электрическое сопротивление  $90 \text{ мком} \cdot \text{см}$  (т-ра  $25^\circ \text{C}$ ); температурный коэфф. электрического сопротивления (т-ра  $0^\circ \text{C}$ )  $1,48 \cdot 10^{-3} \text{ град}^{-1}$ . До т-ры  $14 \text{ K}$  (Негелева точка) С. пара-

магнитен. При комнатной т-ре модуль норм. упругости  $3480 \text{ кгс/мм}^2$ ; модуль сдвига  $1286 \text{ кгс/мм}^2$ ; коэфф. Пуассона 0,352. У литого образца при т-ре  $20^\circ \text{C}$  предел прочности на растяжение  $12,6 \text{ кгс/мм}^2$ ; относительное удлинение 2,5%;  $HV = 42\text{—}64$  (т-ра  $20^\circ \text{C}$ ). По хим. св-вам С. подобен др. лантаноидам. При сжигании на воздухе образует окисел  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ . При т-ре  $300\text{—}400^\circ \text{C}$  взаимодействует с водородом, образуя гидрид  $\text{SmH}_2$ . Нитрид  $\text{SmN}$  получают прямым действием азота на С. при т-ре  $1100^\circ \text{C}$ . С. реагирует с галогенами, халькогенами и др. элементами. При сплавлении С. с большинством металлов образуются соединения. Ограниченная растворимость в жидком состоянии обнаружена в двойных сплавах С. с ураном и кальцием. Металлический С. получают восстановлением из окиси лантаном (металлотермический метод). Поставляют С. в слитках. С. добавляют в стекла, служащие для защиты от нейтронного излучения. Изотоп  $^{143}\text{Sm}$  (период полураспада 47 ч) используют для определения малых количеств С. *активационным анализом*.

*Лит.:* Савицкий Е. М., Терехова В. Ф. Металловедение редкоземельных металлов. М., 1975; Тейлор К., Дарби М. Физика редкоземельных соединений. Пер. с англ. М., 1974.

Ю. И. Буянов.

**САП** — *спеченные алюминиевые пудры*.  
**САС** — *спеченные алюминиевые сплавы*.  
**СВАРИВАЕМОСТЬ** — свойство материалов, определяющее их пригодность к сварке. Оценивают сопоставлением св-в сварных соединений с одноименными св-вами свариваемого материала или их нормативными значениями, учитывая также экономичность принятого процесса сварки, конструкцию и условия эксплуатации сварного соединения. Понятие С. применяют в основном к металлам, но распространяют его и на стекло, керамику и др. материалы, а также на сварку разнородных материалов (металла со стеклом, металла с графитом и т. п.). С. оценивают применительно к конкретным условиям. Так, под хорошей С. низкоуглеродистой стали, применяемой для изготовления конструкций, эксплуатируемых при

статических нагрузках, понимают возможность получить сварное соединение, равноценное с осн. металлом по *прочности и пластичности*, а также по склонности к хрупкому разрушению. Если сваривают *легированные стали*, особое значение приобретают стойкость соединений против образования горячих и холодных трещин и равноценность сварных соединений с осн. металлом не только по мех. св-вам, но и по *коррозионной стойкости* и сопротивляемости знакопеременной, повторно-статической и ударной нагрузкам. С усложнением условий эксплуатации конструкций и применением высокопрочных материалов с особыми физ. св-вами увеличивается и количество показателей, характеризующих работоспособность и экономичность сварных конструкций, т. е. оценивать С. становится труднее. В то же время возможности сварочной техники в отношении получения сварных соединений, равноценных с осн. материалом, непрерывно повышаются. Так, сварные соединения, выполненные электроннолучевой сваркой, практически равноценны с осн. металлом. Экономические показатели сварки определяются затратами на оборудование, на изготовление сварного соединения, а также сроком эксплуатации соединений. Если, напр., сваривают высокопрочные трубы, предназначенные для эксплуатации в условиях повторно-статических нагрузок, увеличенные затраты на оборудование при электроннолучевой сварке многократно перекрываются экономией средств, обусловленной увеличением длительности эксплуатации труб. Выбор методов испытания для оценки С. зависит от вида сварки, св-в осн. материала и назначения конструкции. Так, при сварке плавлением С. оценивают по совокупности таких показателей, как стойкость против образования горячих и холодных трещин в металле шва и околошовной зоне; стойкость соединений против перехода в хрупкое состояние; мех. св-ва металла шва, околошовной зоны и сварного соединения; эксплуатационные св-ва соединений (коррозионная стойкость, жаростойкость,

стойкость при ударной и усталостной нагрузке и др.); технико-экономические показатели изготовления и эксплуатации сварных соединений. К осн. методам оценки С. относятся прямые, предусматривающие оценку С. сваркой образцов заданной конструкции, и косвенные, при к-рых сварку заменяют др. процессом, имитирующим ее. Косвенные методы применяют только для предварительной оценки свариваемости.

Лит.: Шоршоров М. Х., Чернышова Т. А., Красовский А. И. Испытания металлов на свариваемость. М., 1972; Технология электрической сварки металлов и сплавов плавлением. М., 1974.

А. М. Макара.

**СВАРКА** — соединение материалов местным сплавлением или совместным пластическим деформированием, сопровождающееся образованием монокристаллической структуры свариваемых участков (сварного шва). Применение некоторых видов С. (кузнечной, литейной) известно со времени освоения производства изделий из металлов (несколько тысяч лет до нашей эры).

Развитие совр. методов С. началось в конце 19 в. К С. относятся также наплавка, *пайка* и термическое резание материалов. По виду энергии, применяемой для получения сварного соединения, различают С. механическую, химическую, электрическую, электромеханическую, химико-механическую, лучевую и др.; по степени механизации и автоматизации С. бывает ручная, механизированная, полуавтоматическая и автоматическая; по принципу образования соединения различают С. плавлением и давлением. При **сварке плавлением** материал, доведенный до жидкого состояния, образует локальную ванну, смачивающую кромки соединяемых участков, а после прекращения действия источника тепла затвердевает, образуя сварной шов. В состав ванны обычно входит материал соединяемых участков, а также материал электрода (напр., при дуговой сварке плавящимся электродом) или присадки (при газовой сварке или дуговой сварке неплавящимся электродом). С. плавлением выполняют обычно без приложения мех. усилий в зоне сварки. При газовой С. источником тепла служит пламя, получаемое в результате сжигания с помощью

пец, горелок различных горячих газов. Кроме горелок, используют устройства для хранения газов (баллоны), их подачи (редукторы, шланги), а иногда и для получения горючего газа (газогенераторы). Газовую С. применяют на ремонтных и монтажных работах, если нельзя использовать др. виды энергии. При газоресовой С. (напр., труб) свариваемые участки разогревают газовым пламенем до пластического состояния, а затем сжимают. Термитная С. осуществляется в результате действия тепла перегретого жидкого металла, получаемого при сгорании термитной смеси (см. *Термит*) в тигле и заливаемого в заформованный зазор соединяемого изделия. Ее применяют для соединения рельсов, труб, ремонта стальных и чугунных изделий. В промышленности чаще всего используют дуговую С. — с помощью электр. дуги, обладающей высокой концентрацией энергии и т-рой до нескольких тысяч градусов. Для питания дуги в зависимости от способа соединения применяют спец. источники (преобразователи) электр. энергии (генераторы, трансформаторы, выпрямители и т. п.), обеспечивающие разряд при напряжении несколько десятков вольт током от нескольких ампер до нескольких тысяч ампер. Клеммы источника питания соединяют с электродом и изделием (дуга прямого действия) или с электродами, не включая изделие в сварочную цепь (дуга косвенного действия, независимая дуга). Чтобы защитить зону С. от вредного влияния воздуха, осуществляют С. под флюсом, в защитных газах и пр. Сваркой под флюсом (обычно плавящимся электродом) соединяют различные металлы толщиной до нескольких миллиметров, используя автоматы и полуавтоматы. Применяют ее при изготовлении металлоемких конструкций (напр., судов, цистерн), соединяя части, находящиеся преим. в горизонтальной плоскости (в нижнем положении). Сварку в защитной газовой среде (газоэлектрическую) ведут в струе газа (инертного, напр. аргона, гелия или азота для меди, или оказывающего металлургическое воздействие, напр. углекислого газа), подаваемой в зону соединения через электрододержа-

тель-горелку. Сварку в инертных газах выполняют неплавящимся (напр., вольфрамовым) или плавящимся электродом из материала, аналогичного свариваемому. Применяют ее для изготовления пром. конструкций и изделий из спец. сталей и цветных металлов и сплавов (корпусов ракет, турбин, судов). Она может быть ручной, автоматической и полуавтоматической, осуществляется во всех пространственных положениях. Сваркой в углекислом газе плавящимся электродом изготавливают стальные конструкции, соединяя части во всех пространственных положениях. Сварка в смесях газов ( $\text{CO}_2 + \text{O}_2$ ,  $\text{Ar} + \text{O}_2$ ,  $\text{Ar} + \text{CO}_2 + \text{O}_2$ ) обеспечивает повышенное качество соединений конструктивных и спец. сталей. Сварку штучными покрытыми электродами — металлическими стержнями, на поверхности к-рых нанесена обмазка с веществами, облегчающими горение дуги, образующими шлаковую и газовую защиту в зоне С. и легирующими металл шва, — применяют на монтаже, при производстве гл. обр. стальных изделий и при ремонте. Она отличается несложностью выполнения и возможностью сваривать швы в любых пространственных положениях. Сварка порошковой проволокой (электродной проволокой в виде трубки, наполненной спец. веществами) находит применение в машиностроении, пром. строительстве и судостроении как способ, обеспечивающий механизацию сварочных работ. Сварку сжатой (плазменной) дугой, отличающейся высокой т-рой и концентрацией энергии, и микроплазменную (игольчатую) С. осуществляют с помощью спец. горелок-плазмотронов. Применяют при сооружении ядерных реакторов, изготовлении трубных досок теплообменников и др. Повышенная стабильность при малых токах дает возможность сваривать материалы толщиной в несколько микрометров (скоростная сварка топкостенных трубок, ювелирных изделий и др.). Электродшлаковая С. заключается в плавлении кромок соединяемых участков и присадного (электродного) металла теплом, выделяющимся в шлаковой

ванне, когда через нее и электроды проходит электр. ток. Применяют ее для изготовления толстостенных конструкций и изделий с большими сечениями швов (котлов, станиц, валов турбин). Электроннолучевую С. осуществляют плавлением кромок материала преим. в условиях вакуума ( $10^{-4} - 10^{-6}$  мм рт. ст.) с помощью электроннолучевого нагрева. Отличается высокой концентрацией энергии ( $10^8$  ат/см<sup>2</sup>), что обеспечивает глубокое проплавление при большой скорости процесса и малую зону термического влияния. Такую С. применяют для соединения тугоплавких металлов, спец. сталей и сплавов, особенно в термоупрочненном состоянии (для реакторов, сосудов высокого давления, электронных приборов). Диапазон свариваемых толщин — от долей до нескольких сот миллиметров. 16. X 1969 на космическом корабле «Союз-6» впервые наряду с дугowymi методами осуществлена электроннолучевая С. Лучевая С. основана на сплавлении кромок световым лучом, образованным соответствующим источником (лазерным, фотонным, солнечным) и сфокусированным спец. оптическими системами. Лазерный луч в импульсном и непрерывном режимах обладает высокой концентрацией энергии и применяется для соединения различных изделий, в т. ч. изделий из разнородных материалов (вольфрама, молибдена, стекла), в электронике, приборостроении и пр. При сварке давлением материалы соединяют в результате приложения усилий, обуславливающих межкатомое взаимодействие. Кромки соединяемых участков одновременно со сжатием часто нагревают, что облегчает пластическое деформирование. Электрическая контактная сварка (сварка сопротивлением) заключается в нагреве свариваемых поверхностей током в месте контакта, обладающем повышенным электрическим сопротивлением, и в последующем сжатии осадочными устройствами. Участки сварки доводят до плавления или до пластического состояния. При стыковой С. детали закрепляют зажимами, через к-рые проходит ток от источника питания.

Применяют ее для сварки стыков труб, рельсов, ободьев колес, звеньев цепей и т. п. При точечной С. детали зажимают между электродами, через к-рые пропускают ток. После местного разогрева поверхности деталей через электроды передают давление. Такую С. применяют преим. в автомобиль- и приборостроении. При шовной (роликовой) С. подвод тока и сжатие осуществляют через электроды, к-рые имеют форму роликов и катятся по линии сварки. Ее применяют для соединения листов малой толщины. Холодную С. осуществляют (без дополнительного нагрева) сжатием до совместной пластической деформации металла в месте соединения. Применяют ее для получения заклепочных и стыковых соединений (сечением до нескольких квадратных сантиметров) изделий из алюминия, меди, кобальта или разнородных пластических металлов (в электронной аппаратуре, приборах, трубках холодильных агрегатов, электротехнических изделиях). С. трением основана на приложении давления к разогревшимся от трения кромкам. Для нее используют машины, обеспечивающие относительное вращение деталей (как правило, цилиндрической формы) и осадку для пластического деформирования. Такую С. применяют для изготовления изделий небольших габаритов (металлорежущего инструмента, валов) в основном из разнородных материалов. Диффузионная (диффузионно-вакуумная) С. основана на использовании диффузии в вакууме, интенсивно протекающей при нагреве соединяемых поверхностей и сжатии изделий. Возможна С. в контролируемой среде (водороде, аргоне, гелии), автовакуумная сварка. Применяют их преим. для соединения изделий из трудносвариваемых и разнородных металлов и неметаллов. Ультразвуковую С. осуществляют одновременным воздействием сжатия и ультразвуковых колебаний, вследствие к-рых разрушаются окисные пленки и происходит местный разогрев поверхностей. Применяют ее для соединения тонких листов (в отдельных точках или сплошным швом) из различных материалов. При С. взрывом соединение возникает в результате соударения соединяемых поверхностей. Она отличается не-

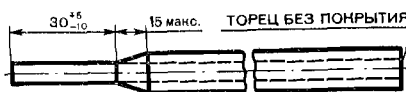
возможность выполнения, незначительным тепловложением. Применяется для соединения разнородных трудносвариваемых сплавов (толщины 0,3—30 мм), изготовления многослойных изделий, а также создания соединений, не допускающих нагрева, влияющего на структуру материала (напр., в оболочках телефонных кабелей). Такая С. распространена при работах в труднодоступных местах, в полевых условиях. См. также *Свариваемость, Сварочные материалы*.

Лит.: Хренов К. К. Сварка, резка и пайка металлов. М., 1973; Словарь-справочник по сварке. К., 1974; Технология электрической сварки металлов и сплавов плавлением. М., 1974. Д. А. Дудко.

**СВАРОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ** — материалы, используемые при сварке. Различают С. м. металлические и неметаллические. К металлическим С. м. относятся покрытые электроды для ручной дуговой сварки, сварочная проволока, сварочная порошковая проволока, вольфрамовые электроды. Наиболее распространены покрытые электроды для ручной дуговой сварки — короткие металлические стержни, на которые нанесено покрытие из смеси веществ, стабилизирующих дугу, образующих при нагреве и расплавлении газы и шлаки (что необходимо для защиты расплавленной ванны от азота, для формирования шва), а также обеспечивающих раскисление и легирование металла шва. На одном конце электрода есть участок без покрытия, служащий для закрепления в держателе и подвода тока (рис. 1). Длина электрода при диаметре  $1,6 \div 3,0$  мм составляет  $225 \div 300$  мм, при диаметре  $4 \div 5$  мм и более —  $350 \div 450$  мм; иногда используют и более длинные электроды. В зависимости от основного назначения различают электроды: общего назначения для сварки углеродистых и низколегированных конструкционных сталей; для сварки теплоустойчивых сталей; для сварки коррозионно-стойких, жаростойких и жаропроч-

ных сталей и сплавов; для сварки высокопрочных среднелегированных сталей; для наплавки слоев с особыми св-вами; для сварки и наплавки чугуна и для сварки цветных металлов. Электроды общего назначения подразделяют на типы, которые характеризуются гарантированными мех. св-вами металла шва или наплавленного металла (табл. 1 на с. 336). Общим ингредиентом покрытий электродов являются силикаты натрия и калия; их вводят в виде водного раствора — *жидкого стекла*, которое служит связующим. В зависимости от вида покрытия в его состав вводят те или иные шлакообразующие вещества (руды, минералы), газообразующие вещества (органические материалы, *карбонаты*), *раскислители* и легирующие вещества (*ферросплавы*). Чаще всего используют покрытия рудно-кислые, рутиловые, фтористо-кальциевые и органические. Рудно-кислые покрытия электродов (напр., марок ОММ-5, ЦМ-7) содержит марганцевую и железную руду, а также алюмосиликаты (*полевой шпат*, *пегматит*, *гранит* и др.). В состав покрытия входят и органические вещества (оксицеллюлоза, крахмал, декстрин), при разложении которых образуются защитные газы, а также *ферромарганец*. Обычно масса покрытия составляет 30—40% массы стержня электрода (или коэфф. массы равен 30—40%). Сварка возможна постоянным и переменным током в любом пространственном положении. Склонность к образованию пор невелика, но заметна склонность к кристаллизационным трещинам в швах при сварке сталей с повышенным содержанием серы и углерода. Другим недостатком этих электродов является выделение большого количества токсичной пыли и окислов марганца. Шлакообразующей основой рутиловых покрытий являются рутиловый концентрат (не менее 90%  $\text{TiO}_2$ ), алюмосиликаты (*слюда*, *полевой шпат*, *каолин* и др.) и карбонаты (мрамор, магнезит). Кроме того, вводят органические вещества и ферромарганец. Электроды с рутиловым покрытием (напр., марок АНО-4, АНО-5, АНО-12, МР-3, ОЗС-4)

Рис. 1. Покрытый электрод для ручной дуговой сварки.



обеспечивают отличное формирование сварных швов, возможность сварки на постоянном и переменном токе, малую склонность к образованию пор в состав покрытия этих электродов входит различное количество *железистой порошки*, что позволяет существенно повысить производительность сварки. В зависимости от количества железного порошка коэфф. массы покрытия рутиловых электродов — от 35 до 65% (для сварки в любом пространственном положении) и от 100 до 180% (для сварки в нижнем и наклонном положениях). Важное преимущество рутиловых электродов — их благоприятная гигиеническая характеристика: при сварке, напр., электродами марки АНО-4 выделяется в шесть раз меньше окислов марганца и в 12 раз меньше пыли, чем при сварке электродами марки ЦМ-7. Электроды с фтористо-кальциевым покрытием (напр., марок УОНИ 13/45, АНО-7 и СМ-11) не содержат органических веществ. В состав покрытий входят флюоритовый концентрат (не менее 92%  $\text{CaF}_2$ ), карбонаты кальция и магния (мрамор, магнезит) и активные раскислители — *ферросилиций*, ферромарганец, иногда *ферротитан* и др. При сварке электродами этого типа (прокаленными при  $t$ -ре не ниже  $350^\circ\text{C}$ ) металл шва содержит очень мало водорода, стоек против образования трещин, отличается высокой *ударной вязкостью*. Вместе с тем заметна повышенная склонность к образованию пор в швах при удлинении сварочной дуги, увлажнении покрытия или наличии ржавчины на свариваемых кромках. Сварка электродами с таким покрытием обычно осуществляется на постоянном токе обратной полярности (некоторые марки электродов, напр. СМ-11, позволяют вести сварку переменным током). Возможна сварка во всех пространственных положениях. Электроды с органическим покрытием (напр., марок ВСЦ-4 и ВСЦ-4А) содержат большое количество органических веществ. В состав покрытия входят также *рутил*, *алюмосиликаты* и др., а в качестве раскислителя — ферромарганец. Коэфф. массы покрытия

15—25%. Эти электроды особенно удобны для сварки труб в монтажных условиях, при сварке первого слоя стыкового шва в любых пространственных положениях. Сварку можно выполнять постоянным и переменным током. Недостаток — повышенное разбрызгивание металла при переносе его в дуге. Находят применение и некоторые спец. покрытые электроды общего назначения — для сварки с глубоким проваром, для сварки вертикальных швов сверху вниз и др. Электроды для сварки теплоустойчивых сталей обеспечивают необходимые *прочность и пластичность* сварных швов при рабочих  $t$ -рах от  $350$  до  $600^\circ\text{C}$ . Металл шва при сварке этими электродами легируют молибденом (0,4—1,0%), хромом (0,3—5,0%), а также ванадием или ниобием в различных сочетаниях. Необходимый состав наплавленного металла получают введением легирующих примесей в состав покрытия либо использованием для стержня электрода легированной проволоки соответствующего состава; иногда оба приема сочетают. Для электродов этого класса применяют рудно-кислые или фтористо-кальциевые покрытия. Электроды для сварки коррозионноустойчивых, жаростойких и жаропрочных сталей и сплавов обеспечивают равную *коррозионную стойкость и проч-*

Т а б л и ц а 1. Механические свойства металла шва или наплавленного металла, которыми характеризуются сварочные электроды общего назначения

Тип электродов (диаметром 3 мм и более)	$\sigma_B$ , кгс/мм <sup>2</sup>	$\delta_b$ , %	$\sigma_H$ , кгс/см <sup>2</sup>
Э34	34	—	—
Э42	42	18	8
Э42А	42	22	14
Э46	46	18	8
Э46А	46	22	14
Э50	50	16	6
Э50А	50	20	13
Э55	55	20	12
Э60	60	16	6
Э60А	60	18	10
Э70	70	12	6
Э85	85	12	5

П р и м е ч а н и е: Приведены минимальные показатели.

ность металла шва и основного металла, а также отсутствие трещин и иных пороков. Заданный хим. состав наплавленного металла, как правило, получают, используя для стержня электрода соответствующую проволоку. Если необходимо, дополнительные легирующие примеси вводят через покрытие. Для электродов этого класса применяют фтористо-кальциевые покрытия. Чтобы снизить в металле содержание примесей, способствующих возникновению трещин (углерода, кремния, фосфора, водорода), в состав покрытия вводят окислы хрома и железа. Для сварки высокопрочных среднелегированных сталей применяют электроды аустенитного типа, которые позволяют сваривать детали в закаленном состоянии, без подогрева и без последующей термообработки, или электроды ферритного типа, при которых сварку выполняют с предварительным подогревом, а необходимая прочность достигается последующей термообработкой сварного изделия. Стержень электродов аустенитного типа — из высоколегированной проволоки (например, марки Св-10Х16Н25М6), покрытие — фтористо-кальциевое. Эти электроды позволяют свести к минимуму опасность образования трещин при сварке. Их недостатки: пониженная прочность металла шва по сравнению с основным металлом, высокая стоимость. Покрытие электродов ферритного типа (напр., марок 48Н1, У340/105, НИАТ-3) — фтористо-кальциевое. Комплекс мех. свойств (минимальный предел прочности на разрыв от 70 до 145 кгс/мм<sup>2</sup> при соответствующих показателях удлинения и ударной вязкости) обеспечивается закалкой и отпуском. Специфически св-вами отличаются электроды для наплавки (см. *Наплавочные материалы*). Электроды для сварки чугуна изготавливают со стержнями из медной или медноникелевой проволоки (марок ОЗЧ-1 и МНЧ-1), а также из железоникелевой проволоки марки Св-08Н5 с фтористо-кальциевым покрытием. Для сварки высокопрочного чугуна и соединения чугуна со сталью используют электроды марки ЦЧ-4 с малоуглеродистым стержнем и легирующим фтористо-кальциевым покрытием (наплавленный металл со-

держит около 10% V). Сварку электродами этих марок выполняют без подогрева или с подогревом до  $t_{\text{ры}} 150\text{--}250^\circ\text{C}$ . Швы, выполненные электродами марки МНЧ-1, хорошо поддаются механической обработке. Электроды для сварки цветных металлов мало распространены, поскольку аргоно-дуговая сварка обеспечивает более высокое качество и большую производительность, чем ручная сварка плавящимися электродами. В небольшом объеме применяют электроды для сварки алюминия и некоторых его сплавов (электроды марок ОЗА-1, ОЗА-2 и др.). Стержень электрода — из проволоки соответствующего состава (марки Св-А1 или Св-АК5), покрытие — галогенидного типа. Используют также электроды для сварки меди (марок «Комсомолец-100» и МН-5) и для исправления дефектов в отливках из *алюминиевой бронзы*. Для сварки никелевых сплавов (монель-металла, нимо-25) применяют электроды из проволоки аналогичного состава с фтористо-кальциевым покрытием. Осн. способ произ-ва покрытых электродов — опрессовка под давлением. Важнейшие операции: изготовление стержней правкой, очисткой и рубкой сварочной проволокой на правильноотрезных станках; растворение силикатной глыбы и приготовление жидкого стекла в виде раствора необходимой плотности, клейкости и вязкости; приготвление порошков из руд, ферросплавов и минералов дроблением, размолотом, сушкой и сепарированием (просеиванием); дозирование по массе и перемешивание сухой шихты; приготовление обмазочной массы смешиванием шихты с жидким стеклом; брикетирование массы для загрузки в цилиндр электродного пресса; нанесение покрытия на стержни с помощью электродного пресса высокого давления; сушка и прокалка электродов в конвейерной печи; сортировка, контроль и упаковка электродов. Стальная сварочная проволока служит плавящимся электродом при сварке под флюсом, в углекислом газе, в смесях защитных газов и открытой дугой, используется как присадочный металл при газовой

сварке. Сварочную проволоку из алюминия и алюминиевых сплавов, а также из меди и медных сплавов используют как плавящийся электрод и как присадочный металл при сварке по флюсу, под флюсом и при аргоно-дуговой сварке соответствующих металлов. Диаметр стальной сварочной проволоки от 0,3 до 8,0 мм. Для сварки под флюсом чаще всего используют проволоку диаметром  $2,0 \div 5,0$  мм, для сварки в углекислом газе и смесях защитных газов — диаметром  $0,8 \div 2,0$  мм. Проволоку выпускают в мотках массой до 40 кг. Для сварочной проволоки обязательна чистая и гладкая поверхность.

Состав и св-ва металлов в большой степени зависят от хим. состава проволоки (табл. 2). Для сварки под флюсом применяют проволоку марок Св-08, Св-08А, Св-10Г2, Св-18ХМА и Св-08Х19Н10Б, для сварки в углекислом газе и в смесях защитных газов — проволоку марок Св-08ГС и Св-08Г2С, для сварки открытой дугой — проволоку марки Св-15ГСТЮЦА. Для сварки титана используют проволоку из сплава ВТ1. Сварку титановых сплавов осуществляют проволокой соответствующего состава. Произ-во сварочной проволоки из углеродистых и легированных сталей отличается от произ-ва конструкционной проволоки обычного качества необходимостью жесткого ограничения содержания серы

Т а б л и ц а 2. Химический состав сварочной проволоки

Марка про- волоки	Содержание элементов, %							Прочие	
	C	Si	Mn	Cr	Ni	S	P		Al
						не более			
Св-08	≤0,10	≤0,03	0,35—0,60	≤0,15	≤0,30	0,040	0,040	≤0,01	—
Св-08А	≤0,10	≤0,03	0,35—0,60	≤0,12	≤0,25	0,030	0,030	≤0,01	—
Св-10Г2	≤0,12	≤0,03	1,50—1,90	≤0,20	≤0,30	0,030	0,030	—	—
Св-08ГС	≤0,10	0,60—0,85	1,40—1,70	≤0,20	≤0,25	0,025	0,030	—	—
Св-08Г2С	0,05—0,11	0,70—0,95	1,80—2,10	≤0,20	≤0,25	0,025	0,030	—	—
								0,05—0,15Zr; 0,05—0,20Ti; Cr ≥ 0,4	
Св-15ГСТЮЦА	0,12—0,18	0,45—0,85	0,60—1,00	≤0,30	≤0,40	0,025	0,025	0,20—0,50	0,15—0,30Mo;
Св-18ХМА	0,15—0,22	0,12—0,35	0,40—0,70	0,80—1,10	≤0,30	0,025	0,025	—	
Св-08Х19Н10Б	0,05—0,10	≤0,70	1,20—1,70	18,5—20,5	9,0—10,5	0,015	0,030	—	1,2—1,5Nb; Cr Ni ≤ 2,05

Т а б л и ц а 3. Марки и характеристики сварочной порошковой проволоки

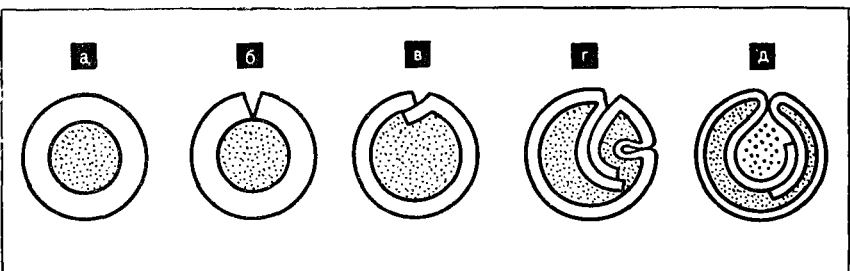
Марка проволоки	Конструкция (см. рис. 2)	Диаметр, мм	Дополнительная защита	Пространственное положение швов	Назначение
ПП-Н1	б	2,8	—	Нижнее	Сварка малоуглеродистых сталей
ЭПС-15/2	г	2,5	—	»	То же
ПП-АН11	д	2,0; 2,4	—	Любое	Сварка малоуглеродистых и низколегированных сталей
ПП-АН3	д	3,0	—	Нижнее	То же
ПП-АН8	б, в	2,0; 2,2; 2,5; 3,0	CO <sub>2</sub>	Нижнее и горизонтальное	» »
ПП-АН9	б, в	2,0÷2,5; 3,0	CO <sub>2</sub>	То же	Сварка особо ответственных конструкций из малоуглеродистых и низколегированных сталей



и фосфора в стали. При мартеновской и кислородно-конверторной плавке это достигается использованием чистых руд и материалов, а также отбором заготовок, прокатанных из нижней части слитка. Сталь для высоколегированной проволоки плавят в электр. печах. Важными характеристиками сварочной проволоки являются «подаваемость» по гибким шлакам сварочных полуавтоматов и надежность электрического контакта с токоподводящим наконечником сварочной головки. Эти характеристики улучшают омеднением проволоки и тщательной отделкой поверхности. Иногда применяют электрополирование (напр., высоколегированной проволоки). Проволоку для сварки под флюсом используют в произ-ве труб большого диаметра, судостроении и др. Проволока для сварки в углекислом газе находит применение в судостроении, автомобильной пром-сти и др. Самозащитную сварочную проволоку используют в строительстве. Сварочная порошковая проволока (рис. 2) представляет собой непрерывную металлическую оболочку, заполненную порошкообразной смесью ферросплавов, газо- и шлакообразующих материалов, а также металлических порошков. Для сварки малоуглеродистых и низколегированных сталей используют проволоку диаметром  $2,0 \div 3,0$  мм — как самозащитную (не требующую применения флюса или защитного газа), так и в сочетании с углекислым газом (табл. 3). Масса порошка, в зависимости от назначения проволоки, составляет  $15 \div 40\%$  от ее массы. Сердечники (порошки) проволоки быва-

ют рутиловые, карбонатно-флюоритные, флюоритные, рутил-органические и др. Мех. св-ва металла шва при сварке проволокой марки ПП-АН1 соответствуют требованиям к электродам типа Э50 (см. табл. 1). Остальные проволоки дают металл шва, отвечающий требованиям к электродам типа Э50А. В зависимости от конструкции и типа сердечника достигается большая или меньшая глубина проплавления, возможность сварки в неудобных пространственных положениях, определенная производительность наплавки и др. Бесшовную порошковую проволоку (рис. 2, а) изготавливают заполнением на вибростенде мотков сварной трубки диаметром 12 мм и длиной до 750 м гранулированным порошком, содержащим металлические и неметаллические составляющие, и последующим волочением до диаметра 1,6 мм и менее (с промежуточной термообработкой). Порошковую проволоку других конструкций (рис. 2, б, в, г, д) изготавливают из холоднокатаной мягкой ленты формированием на ролико-профилировочных станах с непрерывным заполнением порошком и последующим волочением через фильеры. Использование порошковой проволоки дает большой экономический эффект, поскольку производительность полуавтоматической сварки в два — четыре раза выше, чем производительность ручной сварки покрытыми электродами, и на 10—15% выше, чем производительность сварки проволокой марки Св-08Г2С в среде углекислого газа. Отличное формирование швов и минимальное разбрызгивание металла обуславливают значительное снижение трудо-

Рис. 2. Сварочная порошковая проволока: а — бесшовная; б — трубчатая; в — трубчатая с нахлесткой; г — фальцованная; д — двухслойная.



емкости сварочных работ (по сравнению со сваркой сплошной проволокой — на 30% и более). Вольфрамовые электроды представляют собой прутки из чистого вольфрама или из вольфрама с добавками, увеличивающими жаростойкость. Эти электроды используют при сварке в среде инертных газов, а также при плазменной сварке, резке, наплавке и напылении. Добавка к вольфраму оксидов лантана, тория или иттрия снижает работу выхода электронов, вследствие чего облегчаются эмиссия электронов и зажигание дуги, улучшается стабильность дуги и возрастает долговечность электрода. Выпускают вольфрамовые электроды марок ЭВЧ (чистый вольфрам), ЭВЛ-10 и ЭВЛ-20 (с присадкой до 2%  $\text{La}_2\text{O}_3$ ), ЭВТ-15 (с присадкой окиси тория) и ЭВИ-30 (с присадкой окиси иттрия и металлического тантала). В плазматронах наиболее стойки электроды марки ЭВТ-15, при дуговой сварке — электроды марки ЭВИ-30. Диаметр электродов от 0,2 до 12 мм (до 2,5 мм — тянутые, большего диаметра — кованые и шлифованные), длина — от 75 до 170 мм. К неметаллическим относятся газы (преим. углекислый газ, аргон, кислород, ацетилен), а также сварочные флюсы. Углекислый газ в сочетании с легированной сварочной проволокой обеспечивает получение плотных швов с высокими мех. св-вами, поскольку защищает расплавленный металл от азота воздуха. Высокая влажность может привести к образованию пор в швах, наличие токсичной окиси углерода недопустимо. Вследствие этого применяют только сварочную углекислоту I или II сорта. Аргон используют как защитный газ при сварке плавящимся или вольфрамовым электродом, а также как плазмообразующий газ при плазменной сварке и наплавке. Ограниченное применение в сварочной технике находят гелий, водород и их смеси с аргоном. Смеси защитных газов обычно приготавливают на месте сварки, смешивая в спец. смесителе газы, поступающие из отдельных баллонов. В возрастающем масштабе в качестве защитного газа используют смеси

$\text{Ar} + 1 \div 5\% \text{O}_2$ ;  $\text{Ar} + 20\% \text{CO}_2$ ;  $\text{CO}_2 + 20\% \text{O}_2$  и др. Такие смеси значительно улучшают формирование шва и уменьшают разбрызгивание металла при сварке плавящейся электродной проволокой. Сварочные флюсы, расплавляясь в процессе сварки, растворяют окислы и обеспечивают защиту расплавленного металла от воздуха. Их используют при дуговой сварке под флюсом, при электрошлаковой сварке, газовой сварке и др. Различают флюсы общего назначения и специальные. Флюсы общего назначения (напр., марок АН-348А и ОСЦ-45) предназначены для механизированной дуговой сварки и наплавки углеродистых и низколегированных сталей углеродистой и низколегированной сварочной проволокой. Специальные флюсы предназначены для особых способов и целей сварки. Так, флюс марки АН-60 служит для двудуговой сварки на больших скоростях (гл. обр. в производстве труб большого диаметра), флюс марки АН-8 — для электрошлаковой сварки, флюсы марок АН-22 и АН-26 — для сварки и наплавки нержавеющей сталей. По способу изготовления флюсы подразделяют на плавные и керамические. Плавные флюсы в зависимости от строения зерен бывают стекловидные и пемзовидные. Объемная масса стекловидных флюсов 1,4—1,8 г/см<sup>3</sup>, пемзовидных 0,6—1,0 г/см<sup>3</sup>. Химический и гранулометрический состав флюсов (табл. 4) оказывает сильное влияние на стабильность дуги, формирование шва, склонность к образованию пор и трещин, на мех. св-ва металла шва и на отделимость шлаковой корки от поверхности шва. Для сварки и наплавки легированных сталей применяют низкремнистые флюсы, содержащие небольшое количество или вовсе не содержащие закиси марганца. Фторидные флюсы содержат от 45 до 96%  $\text{CaF}_2$ , их используют для сварки высоколегированных сталей и сплавов. Керамические флюсы находят применение для специальных целей. Их изготавливают смешиванием порошков минералов, ферросплавов и др. материалов с жидким стеклом с последующим гранулированием и спеканием. Такие флюсы используют, напр., при наплавке малоуглеродист-

той проволокой с получением легированного наплавленного металла, а также при сварке ржавого металла, поскольку предупреждение пористости в швах наиболее эффективно с помощью керамических флюсов. Производство плавных флюсов наиболее экономично в пламенных печах. Таким способом изготавливают плав. флюсы марок АН-348А и ОСЦ-45. Однако флюсы многих видов разрушают огнеупорную футеровку; вспенивание расплава (для получения пемзовидного флюса) удается только при плавке в электр. печах. С. м. регламентируются ГОСТами 9466—60, 9467—60, 10052—62, 5.1215—72, 2246—70, 7871—63, 16130—72, 2671—70, 5583—68, 5457—60, 8050—64, 10157—73, 9087—69 и 5.1929—73.

Лит.: Благовещенская В. В., Гололобов В. А., Строгова В. Я.

Технология изготовления электродов для дуговой сварки. М.—Л., 1966; Электроды для дуговой сварки и наплавки. Каталог. К., 1967; Походня И. К. Развитие исследований металлургии сварки и технологии изготовления электродов в СССР. «Автоматическая сварка», 1970, № 5; Петров Г. Л. Сварочные материалы. Л., 1972; Походня И. К., Суптель А. М., Шлепаков В. Н. Сварка порошковой проволокой. К., 1972; Сварочные материалы, ч. 1—2. К., 1972; Сварочные флюсы и шлаки. К., 1974; Технология электрической сварки металлов и сплавов плавлением. М., 1974.

И. И. Фрумин.

**СВЕРХПЛАСТИЧНОСТЬ** — свойство твердых материалов сильно и равномерно пластически деформироваться без разрушения. Обусловлена тем же физ. механизмами, к-рые определяют *пластичность*, однако в этом

Таблица 4. Химический состав и размер зерен стандартных плавных флюсов

Марка флюса	Содержание компонентов, %				
	SiO <sub>2</sub>	MnO	CaO	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
АН-348А	41,0—44,0	34,0—38,0	≤6,5	5,0—7,5	≤4,5
АН-348АМ	41,0—44,0	34,0—38,0	≤6,5	5,0—7,5	≤4,5
ОСЦ-45 и ОСЦ-45М	38,0—44,0	38,0—44,0	≤6,5	≤2,5	≤5,0
АН-60	42,5—46,5	36,0—41,0	3,0—11,0	0,5—3,0	≤5,0
АН-8	33,0—36,0	21,0—26,0	4,0—7,0	5,0—7,5	11,0—15,0
АН-22	18,0—21,5	7,0—9,0	12,0—15,0	11,5—15,0	19,0—23,0
АН-26С	29,0—33,0	2,5—4,0	4,0—8,0	15,0—18,0	19,0—23,0
АН-26СП АН-26П	}				

Продолжение табл. 4

Марка флюса	Содержание компонентов, %					Размер зерна, мм
	K <sub>2</sub> O + Na <sub>2</sub> O	CaF <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	S	P	
			не более			
АН-348А	—	4,0—5,5	2,0	0,15	0,12	0,35—3,0
АН-348АМ	—	3,5—4,5	2,0	0,15	0,12	0,25—1,60
ОСЦ-45 и	—	6,0—9,0	2,0	0,15	0,15	0,35—3,00
ОСЦ-45М						0,25—1,60
АН-60	—	5,0—8,0	1,5	0,15	0,15	0,35—4,00
АН-8	—	13,0—19,0	1,5—3,5	0,15	0,15	0,25—2,50
АН-22	1,0—2,0	20,0—25,0	1,0	0,05	0,05	0,2—2,50
АН-26С	≤0,05С	20,0—24,0	1,5	0,10	0,10	0,25—2,50
АН-26СП						0,25—4,00
АН-26П						0,35—3,00

Примечание: Буквенные индексы в конце обозначения марки флюса имеют следующие значения: С — стекловидный, П — пемзовидный, М — мелкий.

случае не происходит *упрочнение* материалов. С. наблюдают при статическом растяжении отожженных материалов с монокристаллической структурой (цинка, кадмия, олова), а также предварительно холоднотекстурированных материалов с мелкозернистой поликристаллической структурой (цинка, никеля). Чаще всего С. проявляется у полиморфных (см. *Полиморфизм*) металлов (железа, кобальта, титана, циркония, урана, плутония) вблизи точек превращений. С. обладают однофазные сплавы, претерпевающие превращения в твердой фазе (сплавы железо — никель, титан-стали, титана сплавы и др.), двух- и многофазные эвтектические (см. *Эвтектика*) сплавы, если нет полиморфных превращений (*нигтромы*, *силумины*, свинцовооловянистые *прини* и др.), а также эвтектоидные (см. *Эвтектоид*) сплавы (напр., сплав цинк — алюминий). С. усиливается с возрастанием удельной протяженности межфазной границы и увеличением концентрации точечных дефектов. Так, уран в условиях нейтронного облучения при  $t \approx 100^\circ\text{C}$  деформируется непрерывно под действием напряжений, в 100 раз меньших предела *текучести* материала. Величина удлинения вследствие С. зависит не только от  $t$ -ры, но и от скорости деформирования. В большинстве случаев оптимальная скорость деформирования меньше  $10^{-2} \text{ сек}^{-1}$ , что затрудняет использование С. в технологических процессах. Материалы испытывают на С. так же, как и на пластичность при растяжении, реже — при кручении. С. используют для деформирования некоторых литейных сплавов (напр., силуминов), сварки давлением и глубокого штампования (сплав цинк — алюминий). С. имеет важное значение при распухании *псевдосплавов* (металл — благородный газ), вследствие нагрева к-рых возникают газонаполненные пузырьки, быстро увеличивающиеся в объеме в процессе сваливания в них *дислокаций* противоположных знаков. См. также *Сверхпластичные материалы*.

Лит.: Лариков Л. Н. [и др.]. Кинетика распухания образцов алюминия, со-

держанных благородным газом. В кн.: Диффузионные процессы в металлах. К., 1968; Иресняков А. А. Сверхпластичность металлов и сплавов. Алма-Ата, 1969; Шоршоров М. Х. [и др.]. Сверхпластичность металлических материалов. М., 1973; Кайбышев О. А. Пластичность и сверхпластичность металлов. М., 1975; Грабский М. В. Структурная сверхпластичность металлов. Пер. с польс. М., 1975. Л. Н. Лариков.

**СВЕРХПЛАСТИЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ** — материалы (металлы и сплавы), у которых в определенных температурно-скоростных условиях деформирования проявляется *сверхпластичность*. Материал в сверхпластичном состоянии характеризуется сочетанием большого относительного удлинения (порядка  $10^2$ — $10^3\%$ ), очень низкого напряжения течения (порядка  $10^{-1}$ — $10^0 \text{ кгс/мм}^2$ ) и высокого показателя чувствительности напряжения течения к скорости деформирования (более 0,3). По поведению при деформировании такой материал напоминает смолы, горячее стекло, термопластики и другие вязкие тела. В технологии материалов используют в основном сверхпластичность, обусловленную ультрамелким зерном. Получение структуры с равноосными зернами, размер которых находится в микронном диапазоне, — главное условие перевода металлического материала в сверхпластичное состояние. Такую структуру получают термической обработкой (*закалкой со старением металлов* или скоростным *рекристаллизационным отжигом*), обработкой давлением с большими степенями деформации, *термомеханической обработкой* или методами порошковой металлургии. Эффект сверхпластичности в материалах с ультрамелким зерном наблюдается при  $t$ -рах выше  $0,4 T_{пл}$ . В этой связи возникает важное требование к С. м. — стабильность ультрамелкозернистой микроstructures при  $t$ -рах деформации. Это требование проще всего выполняется при нагреве двухфазных сплавов, особенно *эвтектик* и *эвтектоидов*. В матричных структурах стабильность размера зерна обеспечивается выделением второй фазы, а для дуплексных структур оптимальным является объемное соотношение фаз, близкое 1 : 1. Сверхпластичность присуща практически всем металлическим материалам, в которых созда-

а структура с ультрамелким зерном, стабильным при нагреве (табл.). Однако пром. использование эффекта сверхпластичности ограничено тем, что он проявляется при сравнительно низких скоростях обработки давлением. Основные преимущества пневмо- и вакуумного формирования сверхпластичных сплавов: низкая стоимость оборудования и инструмента (штампы можно изготавливать из углеродистой стали, керамики и графита), малый износ инструмента, возможность получения изделий очень сложной формы с глубоким и тонким рельефом (при небольшой трудоемкости процесса). Сверхпластичность выгодно использовать и в традиционных технологических процессах: для снижения усилий при обработке давлением, для получения больших обжатий и для обработки

труднодеформируемых сплавов, напр. жаропрочных, которые вначале получают с ультрамелким зерном, а после обработки давлением в сверхпластичном состоянии подвергают термообработке для укрупнения зерна с целью повышения жаропрочности.

Лит.: Бочвар А. А., Свидерская З. А. Явление сверхпластичности в сплавах цинка с алюминием. «Известия АН СССР. Отделение технических наук», 1945, № 9; Пресняков А. А. Сверхпластичность металлов и сплавов. Алмата, 1969; Сверхпластичность металлических материалов. М., 1973; Johnson R. H. Superplasticity. «Metal Materials and metallurgical reviews», 1970, v. 4, № 9; Грабский М. В. Структурная сверхпластичность металлов. Пер. с польск. М., 1975.

И. И. Новиков, В. К. Портной.

**Химический состав сверхпластичных материалов (сплавов) и их особенности**

Металл основы	Марка сплава	Содержание элементов, %	Оптимальные температуры проявления сверхпластичности, °C	Способ получения мелкого зерна
Железо	У8	0,8C	670—710	Термообработка
	40Г2	0,4C; 0,3Si и 1,7Mn	730	»
	X18H10T	18Cr; 10Ni; 1,5Mn и 0,1Ti	780—900	Холодная прокатка и термообработка
Никель	ЖС6К	0,15C; 11Cr; 4,5Co; 4Mo; 2,7Ti; 5,5Al; 5W и 0,02B	1000—1100	Методами порошковой металлургии
Титан	BT3-1	6Al; 2,5Mo; 2Cr; 0,3Si и 0,5Fe	800—850	Горячая прокатка и термообработка
	BT5-1	5Al и 2,5Sn	1000	Горячая обработка давлением
	BT6	6Al и 4V	900	То же
Медь	Л59	41Zn	550—650	Термомеханическая обработка
	Бр.АЖ9-4	9Al и 4Fe	800	Горячая обработка давлением
Алюминий	АЛ2	12Si	500	То же
	Д16	4,5Cu; 1,6Mg и 0,5Mn	400—450	Обработка давлением и термообработка
	В95	6Zn; 2,3Mg; 1,7Cu; 0,4Mn и 0,2Cr	400—450	
Магний	BM65-1	6Zn и 0,5Zr	230—270	Методами порошковой металлургии
Цинк	ЦА22	22Al	200—260	Термообработка и обработка давлением

**СВЕРХПРОВОДИМОСТЬ** — свойство материалов не оказывать сопротивления электрическому току при температурах ниже характерной для них критической температуры. Материалы, обладающие таким св-вом, наз. *сверхпроводящими материалами*. Если т-ра ниже критической, удельное электрическое сопротивление сверхпроводника теоретически равно нулю (экспериментально определен лишь верхний предел — ниже  $10^{-23}$  ом.см.). Магн. индукция массивного сверхпроводника при т-ре ниже критической равна нулю — магн. поле выталкивается из объема материала при переходе его в сверхпроводящее состояние и остается лишь в тонком поверхностном слое (толщиной  $10^{-6}$ — $10^{-5}$  см.). Различают сверхпроводники первого рода — *чистые металлы* и сверхпроводники второго рода — сплавы (однородные, однофазные). Чтобы материал из сверхпроводящего состояния перешел в нормальное (не сверхпроводящее), его нагревают до т-ры выше критической или повышают (при т-ре ниже критической) напряженность внешнего магн. поля (либо поля протекающего тока) выше определенного критического значения. Критическая напряженность внешнего магн. поля растет с понижением т-ры ниже критической и достигает макс. значения при т-ре 0 К. Если значение напряженности внешнего магн. поля становится выше критического, сопротивление материала скачкообразно восстанавливается (при малом коэфф. размагничивания), магн. поле проникает в материал. Критические т-ра и напряженность внешнего поля сверхпроводника зависят от внешнего давления и упругого растяжения. Переход в сверхпроводящее состояние в отсутствие внешнего магн. поля — фазовый переход второго рода, во внешнем магн. поле — фазовый переход первого рода. Сверхпроводники первого рода переходят в сверхпроводящее состояние при определенном значении магн. поля, сверхпроводники второго рода — в широком интервале этих значений. С. обусловлена *сверхтекучестью* элект-

ронной жидкости вследствие образования в определенных условиях связанных пар электронов. Осн. роль в механизме образования спаренных электронов и преодолении кулоновского отталкивания играют магн. моменты электронов, их взаимодействие с фононами — тепловыми колебаниями кристаллической решетки материала. Обычные электроны воспринимая и рассеивают сколь угодно малую энергию, для спаренных электронов существует энергетический порог — щель ( $\Delta$ ) — половина миним. энергии, необходимой для разрыва пары. Энергию меньше  $\Delta$  спаренные электроны не рассеивают — материал при этом сверхпроводит. Значение  $\Delta$  пропорционально значению критической т-ры и различно у разных материалов. В среднем  $\Delta_0 = 1,76 kT_K$ , где  $k$  — постоянная Больцмана;  $T_K$  — критическая т-ра. Наибольшего значения  $\Delta_0$  достигает при т-ре 0 К. Критическая т-ра экспоненциально зависит от осн. величин механизма С. — константы электрон-фононного взаимодействия и плотности состояний электронов на поверхности Ферми. Если значения этих параметров велики (сверхпроводники с сильной связью), критическая т-ра достигает  $\sim 1/10$  значения т-ры Дебая материала (напр., критическая т-ра свинца 7,17 К; если они малы (сверхпроводники со слабой связью), значения критической т-ры значительно меньше. Так, у алюминия критическая т-ра близка к  $1/40$ , у бериллия —  $2 \cdot 10^{-5}$  т-ры Дебая. С. обладают больше половины чистых металлов (наибольшая критическая т-ра у ниобия  $\sim 9,22$  К, наименьшая — у бериллия 0,064 К) и сотни сплавов и соединений. Сверхпроводники обычно характеризуются «фононным» механизмом явления, хотя возможно образование парных электронов, а значит, и С. с участием иных колебаний (электронных, плазменных, спиновых). С. используют в вычислительной и измерительной технике, в сверхпроводящих электромагнитных и др. устройствах.

Лит.: Шубников Л. В. [и др.]. Магнитные свойства сверхпроводящих металлов и сплавов. «Журнал экспериментальной и теоретической физики», 1937, т. 7, в. 2; Физический энциклопедический словарь, т. 4, М., 1965; Деминко Г. М. Приоритет надпротективности. К.,

1974; Бардин Дж., Шриффер Дж. Новое в изучении сверхпроводимости. Пер. с англ. М., 1962; Роуз-Инс А., Родерик Е. Введение в физику сверхпроводимости. Пер. с англ. М., 1972.

Б. Г. Лазарев.

**СВЕРХПРОВОДЯЩИЕ МАТЕРИАЛЫ**, сверхпроводники — материалы, обладающие *сверхпроводимостью*. К С. м. относятся почти все чистые металлы, двух- и многокомпонентные сплавы, *металлиды*, некоторые *полупроводниковые материалы* и неорганические полимеры. Наибольшее применение получили С. м. для сильноточковых устройств, напр. для сверхпроводящих магнитных систем и сверхпроводящих линий электропередач. Их критические параметры: критическая т-ра  $T_K$ , критическое магнитное поле  $H_K$  (в сверхпроводниках с высокими критическими параметрами есть три критических поля:  $H_{K1}$  — поле начала проникновения потока в сверхпроводник;  $H_{K2}$  — поле перехода всего

объема сверхпроводника в нормальное состояние;  $H_{K3}$  — поле исчезновения поверхностной сверхпроводимости) и критическая плотность тока. Такие С. м. обладают высокой критической т-рой (до 20 К), способностью пропускать токи высокой плотности (до  $10^5$ — $10^6$  а/см<sup>2</sup>) в больших магнитных полях (до 100—150 кэ) практически без потерь в стационарном режиме и с крайне малыми потерями — в нестационарном. Хорошим сочетанием критических параметров отличаются: сплавы ниобия с титаном и цирконием, имеющие объемно-центрированную решетку; соединения ниобия и ванадия с элементами III<sub>в</sub> и IV<sub>в</sub> подгруппы периодической системы элементов, имеющие структуру типа А15; некоторые *внедрения фазы* ниобия со структурой типа NaCl и некоторые *Лавеса фазы* на основе ванадия (табл.).

Критическая т-ра и критическое магнитное поле — более или менее стабильные характеристики материала данного состава. Критическая плотность тока — крайне структурно чувствительная характеристика, зависящая от способа получения, обработки и др. У V<sub>3</sub>Ga, напр., она составляет  $2,9 \cdot 10^5$  а/см<sup>2</sup> в поле 120 кэ и  $8,5 \cdot 10^4$  а/см<sup>2</sup> в поле 200 кэ. Чтобы улучшить стабильность С. м. по отношению к спонтанному переходу в нормальное состояние в докритическом режиме, их покрывают нормальным (не сверхпроводящим) металлом с высокой электро- и *теплопроводностью* (чаще всего медью). По соотношению количества нормального металла и сверхпроводника и по связанному с этим поведению материала в магнитном поле под токовой нагрузкой С. м. подразделяют на полностью стабилизированные, частично стабилизированные и нестабилизированные. К наиболее распространенным С. м. относятся сплавы ниобия, в особенности ниобий — титан, поскольку из этих сплавов обычными методами плавки, механической и термической обработки можно изготавливать различного типа проводники (провода, кабели, шины и др.). Металлиды, хотя и обладают гораздо более высокими критическими параметрами, из-

**Критические параметры сверхпроводящих материалов**

Сверхпроводящий материал	Критические параметры	
	К $T_K$	$H_K$ (при т-ре 4,2 К), кэ
Ниобий — цирконий (25—50% Zr)	11	98
Ниобий — титан (50—60% Ti)	10	120
V <sub>2</sub> Hf <sub>0,5</sub> Zr <sub>0,5</sub>	10,1	240
(V <sub>1,83</sub> Nb <sub>0,17</sub> )Hf <sub>0,75</sub>	10,4	257
(V <sub>1,86</sub> Ta <sub>0,14</sub> )Hf <sub>0,79</sub>	10	261
NbN	16	130 290
NbC <sub>0,28</sub> N <sub>0,72</sub>	17,9	—
V <sub>3</sub> Ga	14,5—15	200—220
V <sub>3</sub> Si	17,0	220
Nb <sub>3</sub> Sn	18,0	225
Nb <sub>3</sub> Al	18,5	240
Nb <sub>3</sub> Ga	20,2	340
Nb <sub>3</sub> Al <sub>0,75</sub> Ge <sub>0,25</sub>	20,3—20,5	440
Nb <sub>3</sub> Ge	23,2	—

**Примечания:** 1. NbN — в пленке.  
2. Критическая т-ра Nb<sub>3</sub>Ge определена по началу перехода, интервал к-рого 1,2 К.

за своей природной хрупкости и твердости практически не могут быть использованы для изготовления проводников металлургическими способами. Методы произ-ва С. м. из металлидов основаны на получении тонкого (5—20 мкм) слоя хрупкого соединения на пластичной основе (чаще всего ниобиевой или ванадиевой). В этих методах используют осаждение и диффузию. К первым относятся методы, по которым на основе осаждают или практически «готовые» комплексы атомов с заданной структурой, либо образующиеся в процессе осаждения (методы газотранспортных реакций, кристаллизационного осаждения, совместной вакуумной конденсации и т. д.). Ко вторым относятся методы, в которых образование слоя соединения связано с диффузией на макроскопические расстояния через поверхность раздела фаз и с реакцией взаимодействия диффундирующего элемента с основным веществом. Это — методы жидкой ванны (т. е. покрытие ниобия или ванадия легкоплавким компонентом с последующим отжигом); диффузии из твердой фазы, или т. н. «бронзовая» технология (слой соединения образуется при диффузии между ванадием или ниобием и сплавом, содержащим олово, галлий или кремний; в качестве такого сплава применяют соответствующую бронзу); вакуумной конденсации с последующим отжигом с целью *гомогенизации* и т. д. Наиболее широко С. м. применяют в сверхпроводящих магнитных системах. Перспективно использование С. м. для создания магнитных систем удержания плазмы в управляемых термоядерных реакторах, магнитных систем магнетогидродинамических генераторов, уникальных ускорителей частиц и магнитных накопителей энергии в электроэнергетике, сверхпроводящих линий электропередач и др. См. также *Электропроводные материалы*.

Лит.: Савицкий Е. М. [и др.]. Металловедение сверхпроводящих материалов. М., 1969; Зенкевич В. В., Сычев В. В. Магнитные системы на сверхпроводниках. М., 1972; Лаверик Ч. Сверхпроводящие магниты. Пер. с англ. М., 1968; Уильямс Дж. Сверхпроводимость и ее применение в технике. Пер. с англ. М., 1973. В. М. Пан.

СВЕРХТВЕРДЫЕ МАТЕРИАЛЫ — материалы, твердость которых сопоставима с твердостью алмаза. Микро-твердость их достигает 5000 кгс/мм<sup>2</sup> и более. Природным С. м. является алмаз, остальные С. м. получены искусственным путем в 50—70-х гг. 20 в. К С. м. относятся прежде всего синтетические алмазы и кубический нитрид бора (табл.). Синтетические алмазы впервые получены (1953) Швеции, в 1960 — в СССР. Методы синтеза алмаза: в области термодинамической стабильности алмаза — воздействием на исходный углеродсодержащий материал высокими статическим давлением и т-рой в течение по меньшей мере нескольких секунд; воздействием на исходный углеродсодержащий материал высокими динамическим давлением и т-рой в течение времени, измеряемого микросекундами и долями микросекунды; в области термодинамической стабильности графита — эпитаксиальным наращиванием алмаза на затравках (см. *Эпитаксия*) при атмосферном и меньших давлениях и высокой т-ре. Оsn. массу синтетических алмазов получают по первому методу. Изменяя параметры синтеза, можно в широких пределах изменять физ., хим., мех. и эксплуатационные св-ва алмазов (прочность, хрупкость, форму, удельную поверхность, способность к самозатачиванию и др.). Производят синтетические алмазы в виде порошков с размером частиц от 800 до 0,1 мкм. Применяют их для изготовления абразивного инструмента. Созданы синтетические алмазы типа баллас и карбонадо — плотные поликристаллические образования с однородной мелкозернистой структурой. Сырьем для их изготовления служит, как и для изготовления обычных синтетических алмазов, графит. Баллас и карбонадо выпускают в виде пластин и цилиндров массой 0,5—1 карат (100—200 мг). Применяют для изготовления волок, резцов, шлифовальных, а в дробильном виде — для произ-ва абразивного инструмента. Известны также плотные поликристаллические образования алмаза с мелкозернистой структурой — СВ и дисмит, выпускаемые в виде цилиндров диаметром 3—4,5 и высотой около 4 мм. Их спекают при высоких давлениях и т-рах



из микропорошков синтетических и природных алмазов (иногда при наличии спец. добавок), прочность СВ и дисмита при одноосном сжатии около 500 кгс/мм<sup>2</sup>. Отличаются они друг от друга технологией изготовления. Алмазы марки СВ предназначены для буровых коронок и долот, а также пил, с помощью которых режут неметаллические материалы. Дисмит применяют гл. обр. для изготовления горно-бурового, а также режущего инструмента (резцов, сверл, фрез и др.), используемого при обработке цветных металлов и сплавов, пластмасс, стеклопластика. Кубический нитрид бора получен при помощи техники высоких давлений (см. *Высоким давлением обработка материалов*). Представляет собой неизвестную среди природных материалов кубическую модификацию нитрида бора. Подобно синтетическим алмазам, его получают в виде порошков с размером частиц от 600 до 0,1 мкм, используют для изготовления абразивного инструмента. Несколько уступая алмазу в твердости, кубический нитрид бора значительно превосходит его *теплостойкостью*. В США кубический нитрид бора выпускают под названием боразон, в СССР — под названиями эльбор и кубонит. Марки эльбора и кубонита: ЛО и КО — обычной проч-

ности, ЛР и КР — повышенной прочности. Кубический нитрид бора выпускают и в виде поликристаллических образований. Поликристаллический материал, созданный на основе эльбора, кубонита, вюрцитоподобного и гексагонального нитрида бора, имеет несколько разновидностей: эльбор-Р, гексанит-Р, исмит, ПТНБ, композит и др. Отличаются эти материалы друг от друга технологией произ-ва, параметрами синтеза, исходным сырьем, областями применения, однако процессы их изготовления основываются на одном — воздействии высоких давлений и т-р. Они представляют собой пластины различной формы и спец. цилиндрические вставки массой от 0,5 до нескольких каратов, применяются для произ-ва металлорежущего инструмента (резцов, сверл, фрез), используемого при обработке труднообрабатываемых закаленных сталей и чугунов ( $HRC > 40$ ). Инструмент из них обладает стойкостью, в 10—20 раз превышающей стойкость твердосплавного инструмента, и обеспечивает повышение производительности обработки в два — четыре раза. К композиционным С. м. относится материал под названием «славутич».

**Характеристики сверхтвердых материалов — алмаза и кубического нитрида бора**

Характеристики	Алмаз	Кубический нитрид бора
Структурная решетка	Кубическая	Кубическая
Период решетки, Å	3,5675	3,6165
Минимальное расстояние между атомами, Å	1,54	1,56
Плотность теоретическая (рентгенографическая), г/см <sup>3</sup>	3,51	3,48
Плотность пикнометрическая, г/см <sup>3</sup>	3,49—3,54	3,44—3,49
Теплостойкость, °С	850	1200
Микротвердость по Кнупу при нагрузке 200 м, кгс/мм <sup>2</sup>	15 000	6000
Количество атомов, входящих в элементарную ячейку	18	18
Количество атомов, непосредственно принадлежащих элементарной ячейке	8	8
Количество атомов в 1 см <sup>3</sup>	$1,76 \cdot 10^{23}$	$1,69 \cdot 10^{23}$
Коэффициент уплотнения при переходе гексагональной модификации в кубическую	1,55	1,53
Абразивная способность при шлифовании корунда порошном зернистостью 10/7	3,2	0,8

Не уступая природным алмазам в *износостойкости*, он значительно превосходит их *прочностью*. Славутич изготавливают в виде цилиндров и пластин различной формы размером от 5 до 25 мм и более в зависимости от конструкции инструмента и условий применения. Применяют его для оснащения долот (используемых при бурении глубоких нефтяных и газовых скважин), геологоразведочных коронок, инструментов для правки абразивных кругов (карандашей, брусков, роликов), а также для оснащения измерительного инструмента. Применение славутича дает большой экономический эффект. Каждое долото из славутича, заменяя 30—35 шарошечных долот, на 20% снижает себестоимость бурения. Срок службы карандашей и брусков из него в 1,5—2 раза превышает срок службы инструмента из природных алмазов.

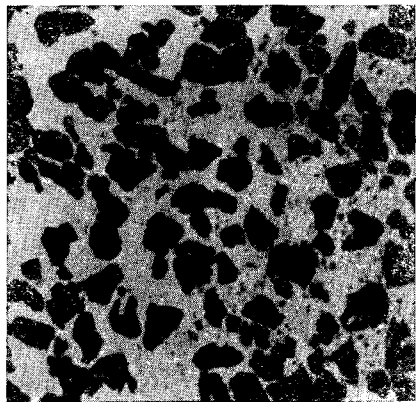
Лит.: Верещагин Л. Ф. [и др.]. Синтез алмазов типа «карбонадо». «Доклады АН СССР», 1969, т. 185, № 3; Физико-химический синтез алмаза из газа. К., 1971; Бакуль В. Н., Прихна А. И. Состав, структура и свойства кубического нитрида бора. «Синтетические алмазы», 1971, в. 1; Синтетические алмазы в промышленности. К., 1974; Францевич Г. М., Пилиякевич О. М., Курдюмов О. В. Фазові перетворення в нітриді бору під дією високих тисків. «Вісник АН УРСР», 1975, № 1; Бакуль В. Н. Поликристаллические сверхтвердые материалы. «Синтетические алмазы», 1975, в. 4.

В. Н. Бакуль.

**СВЕРХТВЕРДЫЕ ПОКРЫТИЯ** — покрытия, твердость которых соизмерима с твердостью алмаза. Микротвердость их достигает 5000 кгс/мм<sup>2</sup> и более. К С. п. относятся высокодисперсные покрытия из некоторых тугоплавких карбидов, боридов и их смесей, образующиеся на поверхности изделий из парогазовой фазы, а также металлические покрытия, армированные сверхтвердыми материалами. Высокодисперсные покрытия получают синтезом тугоплавких соединений при высокой т-ре. Так, покрытие из карбида титана ( $H \geq 5000 \text{ кгс/мм}^2$ ) получают электроннолучевым испарением титана в вакууме с одновременной подачей в зону конденсации ацетилена (при т-ре поверхности изделия 1000—1100° С). Соотношение титана и углерода в покрытии ре-

гулируют, изменяя режим испарения титана и подачу ацетилена. С. п. из карбидов, боридов и их смесей можно также получать прямым электроннолучевым испарением соответствующих тугоплавких соединений (см. также *Вакуумные покрытия*). Структура и свойства высокодисперсных покрытий в значительной степени зависят от т-ры их получения. Карбидные и боридные покрытия, полученные электроннолучевым испарением соединений, отличаются макс. твердостью, если т-ра их получения составляет  $0,25 \div 0,45$  от т-ры плавления соответствующего соединения. Все высокодисперсные покрытия формируются, как правило, с ярко выраженной текстурой. Они отличаются значительной износостойкостью и эрозионной стойкостью. Металлические покрытия (одно- и многослойные) получают закреплением на поверхности изделий сверхтвердых частиц гальванически осажденным металлом (напр., никелем) или методами электрофореза (см. *Электрофоретические покрытия*). Сверхтвердыми частицами служат частицы синтетического алмаза или других синтетических сверхтвердых материалов (кубонита, гексанта-Р и др.). В однослойных покрытиях частицы полностью покрываются осажденным металлом или только прикрепляются к поверхности, а промежутки между ними заполняются (плазменным напылением) каким-

Сверхтвердое алмазно-гальваническое покрытие зернистостью АСВ16,  $\times 25$ .



либо твердым материалом, напр. окисью алюминия. Для получения многослойных покрытий используют преим. частицы размером не более 20 мкм, для получения однослойных покрытий — размером не более 50 мкм. Как правило, покрытия подвергают дополнительному шлифованию алмазными кругами, чтобы затупить частицы (рис.). Металлич. покрытия применяют как износостойкие и антифрикционные. Их износостойкость и коэфф. трения зависят от зернистости армирующих частиц.

Лит.: О р а п А. А. Алмазно-галванические износостойкие покрытия. «Синтетические алмазы», 1969, № 1; В u n s h a h R. F. High-rate evaporation deposition processes of metals, alloys and ceramics for vacuum metallurgical applications. «Journal of vacuum science and technology», 1974, v. 11, № 4. В. С. Ковальчук.

**СВЕРХТЕКУЧЕСТЬ** — свойство жидкого гелия протекать без заметной вязкости через узкие капилляры. Сверхтекучее состояние изотопа  $^4\text{He}$  возникает в результате перехода второго рода ( $\lambda$ -перехода) при критической т-ре 2,172 К. Если т-ры низки, изотоп  $^4\text{He}$  представляет собой квантовую Бозе-жидкость, слабо возбужденное состояние которой можно представить как совокупность элементарных возбуждений (квазичастиц) — фононов и ротонов. Тепловое движение в нем описывается в основном фононами (квантами звука) с энергией  $\varepsilon = cp$ , где  $c$  — скорость звука;  $p$  — импульс фонона. Влияние ротонов проявляется при т-ре более 0,6 К. Их энергия  $\varepsilon = \Delta + (p - p_0)^2/2\mu$ , где  $\Delta$  — минимальная энергия ротона;  $p_0 = 1,92 \times 10^3 \text{ см}^{-1}$  — импульс, при котором энергия ротона равна  $\Delta = 8,65 \text{ К}$ ;  $\mu = 0,16 m_4$  — эффективная масса ротона ( $m_4$  — масса атома  $^4\text{He}$ ). Из такого энергетического спектра следует, что существует отличная от нуля критическая скорость течения, ниже которой жидкость движется без трения, и появление в ней новых возбуждений энергетически невыгодно. Сверхтекучий гелий условно разделяют на две не взаимодействующих между собой компонента — нормальный, связанный с фононами и ротонами, и сверхтекучий. Движение нормального компонента, как и обычного газа, носит вязкий характер. Сверхтекучий компонент движется без трения и без переноса тепла. С явле-

нием С. связаны необычные св-ва сверхтекучего гелия: чрезвычайно высокая теплопередача конвективного характера, отличающаяся от обычной *теплопроводности*; наличие подвижной сверхтекучей пленки, способной распространяться по любой основе; сильно выраженные термомеханический и механокалорический эффекты; разнообразие слабо затухающих волновых процессов (звуков); проявление вязкости при движении в сверхтекучем гелии различных тел и в то же время отсутствие вязкости при течении жидкости через капилляр. Важную роль в С. играет Бозе—Эйнштейновская конденсация. Близость т-ры конденсации идеального Бозе-газа к т-ре сверхтекучего перехода в  $^4\text{He}$  позволяет считать, что сверхтекучесть  $^4\text{He}$  связана с появлением Бозе-конденсата. Образование Бозе-конденсата возможно и в Ферми-системах. Так, электроны в металлах благодаря взаимодействию с колебаниями решетки «связываются» в пары, образуя Бозе-частицы, конденсация к-рых приводит к С. электронной «жидкости». Поскольку такая жидкость заряжена, С. проявляется в виде *сверхпроводимости*. При т-ре  $\sim 10^{-3} \text{ К}$  «связывание» в пары фермиевских частиц, сопровождаемое появлением С., отмечается и у изотопа  $^3\text{He}$ . Сверхтекучими являются также растворы изотопа  $^3\text{He}$  в изотопе  $^4\text{He}$ .

Лит.: Ка п и ц а П. Л. Теплоперенос и сверхтекучесть гелия II. «Журнал экспериментальной и теоретической физики», 1941, т. 11, в. 1; Л а н д а у Л. Д. Собрание трудов, т.1. М., 1969; Г и н з б у р г В. Л. Сверхтекучесть и сверхпроводимость во Вселенной. «Успехи физических наук», 1969, т. 97, в. 4; Х а л а т н и к о в И. М. Теория сверхтекучести. М., 1971; С е с ь л ь с о н Б. Н. [и др.]. Растворы квантовых жидкостей  $\text{He}^3$ — $\text{He}^4$ . М., 1973; Т и л л и Д. Р., Т и л л и Д. Сверхтекучесть и сверхпроводимость. Пер. с англ. М., 1977. Э. Я. Рудавский.

**СВЕТЛОВИНА** — дефект, представляющий собой светлые участки в структуре доэвтектоидной стали. Обусловлен *неметаллическими включениями*, меж- и внутрикристаллитной *ликвацией* примесей. Образуется при охлаждении стали после горячего деформирования (напр., прокатки, протяжки, обжатия).

Распределение неметаллических примесей в литом металле связано с их ликвацией при затвердевании слитка: сера, кислород и их соединения образуют скопления по границам зерен, фосфор — в объеме зерна. В результате деформирования зерна, а вместе с ними зоны ликвации вытягиваются в направлении обработки, а металл приобретает *волокнистую структуру*. В то же время высокая т-ра, при к-рой деформируется металл, способствует его *рекристаллизации*, вследствие к-рой восстанавливается *полыздрическая структура* (зеренная), старые вытянутые зерна исчезают, а неметаллические включения остаются на тех же местах, свидетельствуя о прежней волокнистости. В процессе охлаждения стали места скопления неметаллических включений становятся центрами образования зародышей *феррита*. Вокруг таких включений образуются богатые ферритом области, проявляющиеся под оптическим микроскопом в виде светлых участков — светловип (рис.). *Перлит*, как и феррит, располагается в структуре обособленно. Зачастую вследствие волокнистости, вызванной неметаллическими включениями, феррит и перлит размещаются узкими полосами, образуя *полосчатую структуру*. Иногда (в сталях для полосовых пружин) такая структура полезна. В основном же она ухудшает св-ва стали (особенно *ударную вязкость*), к-рые в металле с полосчатой структурой перавнозначны в продольном и поперечном направлении. С., вследствие различной травимости участков стали с разным содержанием примесей, выявляют *металлографическим анализом*. Чтобы избежать С., связанных с зарождением феррита на межзеренных включениях, сталь быстро охлаждают. Количество С., обусловленных внутрикристаллитной ликвацией, уменьшают *отжигом* при высокой т-ре. Однако наиболее эффективный способ предотвращения С. заключается в металлург. очистке стали от неметаллических включений.

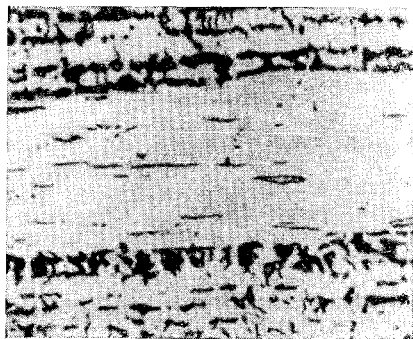
Лит.: Кащенко Г. А. Основы металловедения. М.—Л., 1959; Справочник по

сталим и методам их испытания. Пер. с нем. М., 1958; Гудремон Э. Специальные стали, т. 1—2. Пер. с нем. М., 1966. О. А. Шматко.

**СВЕТОПРОНИЦАЕМОСТЬ** — то же, что и *просвечиваемость*.

**СВЕТОТЕХНИЧЕСКОЕ СТЕКЛО** — стекло, изменяющее направление или спектральный состав светового потока. Различают С. с. бесцветное (изменяющее направление светового потока) и цветное (изменяющее спектральный состав светового потока) — светофильтры. С. с., одновременно изменяющее направление и спектральный состав светового потока, также образует подгруппу светофильтров. По типу изменения направления светового потока С. с. подразделяют на преломляющее (отклоняющее световые лучи источника излучения, рассеивающее их под разными углами или собирающее в параллельный пучок), отражающее (сферическое, параболическое, гиперболическое) и рассеивающее (с объемным эффектом — молочное и опаловое, с поверхностным эффектом — матированное с одной или с двух сторон, а также одновременно с объемным и поверхностным эффектом). По характеру изменения спектрального состава светового потока цветное С. с. подразделяют на красное, желтое, зеленое, синее и лунно-белое. Бесцветное С. с. изготовляют из высококачественных сырьевых материалов с небольшим содержанием окрашивающих примесей (окислов железа, титана и др.), снижающих светопропускание. С. с., используемое в

Светловина в доэвтектоидной стали с полосчатой структурой: темные участки — перлит и неметаллические включения,  $\times 200$ .



устройствах с мощными источниками излучения (в маяках, прожекторах, световых опжах, авиационных сигнальных опжах), отличается высокой *термостойкостью*. Молочные и опаловые (глушеные) стекла (см. *Глушеное стекло*) получают введением соединений фтора, фосфора или мышьяка (2—7%). Глушение может происходить также в результате ликвации (разделения на две стекловидные фазы с различными показателями преломления) стекол особых составов, напр. боросиликатных с небольшим содержанием (5—7%) щелочных окислов. Для окрашивания С. с. в красный цвет используют серпистые соединения селена (1—2,8%) и кадмия (0,3—1,2%), окислы меди с восстановителем (0,5—1%), а также раствор хлорного золота.

Желтый цвет придают сульфид железа, образующийся при введении восстановителей, напр. угля (0,5—1%), или соединения церия и титана (5—7%). Синие, сине-зеленые и зеленые стекла получают, добавляя окислы кобальта (0,08—0,1%), меди (1,3—3,5%) и хрома (0,05—0,5%). В зависимости от типа и назначения контролируется пропускание, отражение и рассеивающая способность стекол. В линзах контролируют силу света и углы рассеяния. В цветных С. с., кроме того, определяют цветовой тон и чистоту цвета. К С. с. относятся и стекла, поглощающие или пропускающие ультрафиолетовые, инфракрасные и рентгеновские лучи, а также стекла, поглощающие излучения высоких энергий (альфа-частицы, тепловые нейтроны). Поглощения излучений в различных участках электромагн. спектра добиваются введением в состав стекла окислов железа, свинца, бария, кадмия, титана, ванадия, церия. Наиболее полно пропускают ультрафиолетовые лучи фосфатные и кварцевые стекла, не содержащие окислов железа. Черные стекла для люминесцентного анализа, пропускающие ультрафиолетовые и задерживающие видимые лучи, получают окрашиванием стекла окислами никеля и кобальта. Основу стекол с границей пропускания в инфракрасной области спектра составляют окислы германия, алюминия и теллура, а также *халькогениды* мышьяка, селена и

сурьмы. Условия варки и выработки С. с. зависят от типа стекол и объема произ-ва. Бесцветное стекло для автомобильных фар и рассеивающих линз варят в ваннах печах непрерывного действия и вырабатывают на спец. автоматах. Термостойкое стекло для маячных и корабельных линз варят в ваннах печах периодического действия, вырабатывают вручную. Для формирования листового сигнального стекла используют машины вертикального вытягивания и ванны печи непрерывного действия. Молочное и цветное стекло для колпаков, плафонов, цилиндров и сигнальных огней варят в периодических ваннах и горпиковых печах, а вырабатывают на прессах (ручных или автоматических) или выдувным способом. Бесцветные преломляющие стекла (в осветительных приборах, прожекторах, фарах) используют для освещения открытых и закрытых пространств. Дисковые линзы Френеля (в световых фарах) применяют для освещения открытых пространств и в транспортной сигнализации. Цилиндрические линзы Френеля устанавливают в маячных огнях, катерных и корабельных сигнальноотличительных и навигационных огнях. Отражающие стекла используют вместе с преломляющими для повышения КПД приборов. Рассеивающие стекла (в бытовых светильниках, сигнальных и путевых знаках и др.) применяют для освещения открытых и закрытых пространств. Характеристики бесцветного С. с. регламентируют межведомственные тех. условия. Пропускание, цветовой тон и чистоту цвета светофильтров регламентируют ГОСТы 8555—69, 8547—69, 13311—67 и 3502—67 и межведомственные тех. условия.

Лит.: Справочная книга по светотехнике, т. 1. М., 1956; Справочник по производству стекла, т. 1. М., 1963.

Г. С. Богданова.

## СВЕТОЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ

— свойство материалов изменять состав и (или) структуру, создавая, таким образом, изображение под влиянием света и последующей обработки. С. *фотографических материалов* численно характеризуется величиной, обратнo пропорциональной количеству

освещения (произведению освещенности на продолжительность освещения), создающему в результате фотографической обработки определенную *оптическую плотность* почерпнения (для черно-белых материалов), определенную концентрацию красителя или определенную эффективную плотность (для цветных материалов) и др. фотографические эффекты. С. — важная эксплуатационная характеристика, дающая возможность находить наилучшие условия фотографической съемки и печати. Для фотографирования чаще всего используют фотоэмульсию — коллоидный раствор равномерно распределенных в желатине кристалликов галогенного (в основном бромистого) серебра, размеры которых от 0,03 до 1—2 мкм. Эти кристаллики содержат инородные включения или примеси (напр., атомы серы) — центры С., образующиеся в процессе приготовления эмульсии вследствие хим. взаимодействия с активными компонентами желатины. При экспонировании свободные электроны, возникающие в бромистом серебре в результате поглощения квантов света, захватываются центрами С., заряжая их отрицательно. Находящиеся в решетке бромистого серебра подвижные междоузельные ионы  $Ag^+$  притягиваются к центрам С. и, получив от них электроны, восстанавливаются до нейтральных атомов. Поскольку такой процесс повторяется многократно (глубокий фотолит), образуются макроскопические количества серебра, являющиеся стойкими центрами скрытого фотографического изображения. При проявлении в восстановительном растворе эти центры служат *катализаторами* реакции восстановления серебра, так что засвеченные кристаллики превращаются в серебряные частицы, а не засвеченные кристаллики не изменяются и при последующей фиксации растворяются и удаляются из эмульсионного слоя. В результате проявления получается изображение, сформированное частицами серебра нитевидной структуры, вкрапленными в желатиновую основу. Добавляя в эмульсию органические красители,

область С. расширяют на желтую, красную и ближнюю инфракрасную части спектра (оптической сенситбилизация). В связи с чрезвычайным расходом серебра, а также особыми требованиями к св-вам фотоматериалов (напр., для массового репродуцирования, записи голограмм) используют бессеребряные процессы, а также материалы с иной природой светочувствительности. К этим процессам относятся, напр., электрофотография; фотолит кристаллов, не содержащих серебра; фотополимеризация; пластическое деформирование некоторых пленок под действием электростатических сил (термопластическая запись) и давления газа, выделяющегося при фотохимическом разложении (везикулярная фотография); использование фотохромных св-в жидких кристаллов; т. н. полупроводниковая фотография. Используя полупроводниковую фотографию, получают, напр., изображения на тонких пленках йодида свинца, сульфида или селенида мышьяка и др. соединений, напыленных на диэлектр. или тонкую металлическую основу, где происходит фотолит материала пленки с выделением металла или реакция с металлическим слоем. Наивысшая С. галлоидосеребряных материалов составляет 20 (люкс  $\times$  сек) $^{-1}$  для длины волны освещения 0,45 мкм, а разрешающая способность  $\sim 2000$  птрихов на миллиметр. У полупроводниковых фотоматериалов разрешающая способность достигает 5000 птрихов на миллиметр.

*Лит.:* Чибисов К. В. Основные проблемы химии фотографических эмульсий. М., 1962; Костышин М. Т., Михайловская Е. В., Романенко П. Ф. Об эффекте фотографической чувствительности тонких полупроводниковых слоев, находящихся на металлических подложках. «Физика твердого тела», 1966, т. 8, № 2; Паричкий Л. Г., Рывкин С. М. Некоторые принципы длинноволновой полупроводниковой фотографии. «Журнал научной и прикладной фотографии и кинематографии», 1970, т. 15, в. 3; Чибисов К. В. Химия фотографических эмульсий. М., 1975; Миз К., Джеймс Т. Теория фотографического процесса. Пер. с англ. Л., 1973.

М. К. Шейнман.

**СВЕТЯЩИЕСЯ СОСТАВЫ** — то же, что и *люминофоры*.

**СВИНЕЦ** (Plumbum), Pb — хим. элемент IV группы *периодической системы элементов*; ат. п. 82, ат. м. 207,2. Сивовато-серый металл. В соедине-

ных проявляет степени окисления +2 и +4. Природный С. состоит из стабильных изотопов  $^{204}\text{Pb}$  (1,4%),  $^{208}\text{Pb}$  (25,2%),  $^{207}\text{Pb}$  (21,7%) и  $^{208}\text{Pb}$  (51,7%). Есть также несколько радиоактивных изотопов. С. известен с давних времен. Египтяне выплавляли его за 5—7 тыс. лет до н. э. Римляне изготовляли из С. водопроводные трубы. Содержание С. в земной коре  $1,0 \cdot 10^{-4}\%$ . Самородный С. в природе не встречается. Важнейший минерал — *галенит*, содержащийся преим. в сульфидных полиметаллических рудах. Кристаллическая решетка С. гранцецентрированная кубическая с периодом  $a = 4,9495 \text{ \AA}$ . Плотность чистого металла  $11,34 \text{ г/см}^3$ ;  $t_{\text{пл}} 327,4^\circ \text{C}$ ;  $t_{\text{кип}} 1740^\circ \text{C}$ ; скрытая теплота плавления  $6,26 \text{ кал/г}$ ; скрытая теплота испарения  $201 \text{ кал/г}$ ; температурный коэфф. линейного расширения (т-ра  $20^\circ \text{C}$ )  $27,56 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$ ; удельная теплопроводность (т-ра  $18^\circ \text{C}$ )  $0,083 \text{ кал/см} \cdot \text{сек} \cdot \text{град}$ ; теплоемкость (т-ра  $0-100^\circ \text{C}$ )  $0,0306 \text{ кал/г} \cdot \text{град}$ ; удельное электрическое сопротивление  $20,68 \cdot 10^{-6} \text{ ом} \cdot \text{см}$ . Вязкость при т-ре  $340^\circ \text{C}$  равна  $0,0189 \text{ пз}$ , при т-ре  $470^\circ \text{C}$  составляет  $0,0144 \text{ пз}$ . Т-ра перехода в сверхпроводящее состояние  $7,17 \text{ К}$ . С. мягок и пластичен. Модуль норм. упругости  $1700 \text{ кгс/мм}^2$ ; предел прочности на растяжение  $1,2-1,3 \text{ кгс/мм}^2$ ; относительное удлинение  $55\%$ ;  $НВ = 3-4$ . На воздухе С. покрывается окисной пленкой, предохраняющей металл от дальнейшего окисления. При нагревании расплавленного С. на воздухе образуется окись  $\text{PbO}$ . При медленном нагревании на воздухе  $\text{PbO}$  превращается в  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  красного цвета. Разбавленные соляная и серная к-ты почти не действуют на металл. С. легко растворяется в азотной к-те, образуя *нитрат*. При доступе воздуха С. растворяется в уксусной к-те с образованием ацетата. Растворяется С. и в щелочах. С. сплавляется со многими металлами, образуя *свинца сплавы* и интерметаллические соединения. С железом не реагирует в жидком и твердом состоянии. При нагревании непосредственно соединяется со многими неметаллами, в частности со всеми галогенами, с серой, селеном и теллуром. С.

и его соединения ядовиты. Предельно допустимая концентрация в воздухе  $0,01 \text{ мг/м}^3$ . С. получают из сульфидных концентратов, к-рые подвергают агломерирующему обжигу с последующей плавкой шихты в шахтной печи. Осн. продуктом плавки является черновой С. (веркблей), содержащий 97—99% осн. металла и 3—1% примесей (меди, сурьмы, олова, серебра, висмута и др.). Распространены методы пирометаллургического и гидроэлектролитического рафинирования веркблея. Разработаны также способы рафинирования чернового С. и разделения его сплавов электролизом ионных расплавов. Для получения особо чистого металла применяют методы амальгамной металлургии, зонной перекристаллизации и др. С. весьма легко поддается ковке и прокатывается в листы любой толщины. Свинцовую стружку можно спрессовать в монолитную массу при давлении  $2 \text{ тс/см}^2$ . Свинцовую проволоку получают, продавливая через фильеру твердый металл. Кислород, азот, сернистый газ, водород, окись углерода, углекислый газ и углеводороды не растворяются ни в жидком, ни в твердом металлическом свинце. С. применяют для облицовки (футеровки) хим. аппаратуры, в электролитных ваннах металлургических заводов. Он предохраняет от коррозии телеграфные и электр. провода, прокладываемые под землей или под водой (см. *Коррозия металлов*). Большое количество С. расходуется на производ. аккумуляторов. На его основе изготовляют легкоплавкие, типографские и антифрикционные сплавы. Некоторое количество С. из-за способности поглощать радиоактивное излучение применяют в рентгено-технике и ядерной технике. С. используют в огнестрельном оружии, в полупроводниковой технике. Особо чистый металл идет на изготовление термоэлектродгенераторов, в к-рых осуществляется прямое превращение тепловой энергии в электрическую. Эффективными материалами для изготовления термоэлектродгенераторов служат теллурид и селенид свинца. Сплав меди со свинцом используют в сверхпроводниковой технике.

Соединения С. применяют в произ-ве красок, стекла, для очистки нефти. Осн. углекислую соль свинца  $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$  используют для приготовления свинцовых белил; соединение  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  — для получения краски ярко-красного цвета; тетраэтилсвинец  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Pb}$  — самый распространенный антидетонатор; азид свинца  $\text{PbN}_6$  — инициирующее вещество. Окись  $\text{PbO}$  применяют в произ-ве легкоплавких, сильно преломляющих свет стекол, эмалей.

Лит.: Основы металлургии, т. 2. М., 1962; Лоскутов Ф. М. Металлургия свинца. М., 1965; Некрасов Б. В. Курс общей химии. т. 1—2. М., 1973.

О. Г. Зарубичкий.

**СВИНЦА СПЛАВЫ** — сплавы на основе свинца. Один из древнейших материалов. Многие металлы образуют со свинцом *эвтектику*, некоторые металлы (гл. обр. щелочные и щелочноземельные) — устойчивые интерметаллические соединения — *плумбиды* (напр.,  $\text{Na}_2\text{Pb}$ ,  $\text{Mg}_2\text{Pb}$ ,  $\text{La}_2\text{Pb}$ ), тяжелые металлы — легкоплавкие *эвтектики* (напр., свинец—висмут, свинец—кадмий, свинец—олово). Для свинца характерна ограниченная склонность к образованию *твердых растворов*. С. с. (табл.) отличаются высокой уд. плотностью, низкими мех. прочностью, твердостью, т-рой плавления, хорошими антифрикционными св-вами, относительно большой кислотостойкостью к разбавленной серной, сернистой, хромовой, фосфорной, плавиковой и к некоторым орга-

ническим к-там. Сероводород, сернистый газ, серный ангидрид, а также хлор (при т-ре не выше  $100^\circ\text{C}$ ) практически не действуют на сплавы. С. с. легируют сурьмой, медью и др. металлами. Сурьма способствует увеличению твердости, прочности и кислотостойкости (по отношению к серной кислоте); медь замедляет *рекристаллизацию* (уменьшает *ликвацию*) и повышает *коррозионную стойкость* к серной к-те; натрий, калий, литий, магний, кальций и барий значительно увеличивают твердость, но снижают хим. стойкость; кадмий, олово и теллур увеличивают твердость и сопротивление усталости; натрий и мышьяк повышают способность к *каплеобразованию* (что важно при литье дробин); таллий увеличивает *коррозионную стойкость* к органическим к-там; висмут, олово, кадмий, сурьма и ртуть (в различных сочетаниях) значительно понижают т-ру плавления. С. с. подразделяют на антифрикционные сплавы, типографские сплавы и припой. Антифрикционные сплавы на основе свинца обладают более высокой твердостью и т-рой плавления, чем оловянистые, дешевле их (см. также *Антифрикционные материалы*, *Баббит*, *Оловянистый баббит*, *Свинцовистый баббит*). Типографские сплавы на основе свинца отличаются хорошими литейными и антикоррозионными св-вами, малой *усадкой* и легкоплавкостью ( $t_{\text{пл}} = 240 \div 375^\circ\text{C}$ ). В качестве легирующих добавок содержат сурьму, к-рая снижает усадку при *кристаллизации* и повышает твер-

# Химический состав и свойства свинца сплавов

Марка сплава	Содержание элементов, %					$\sigma_B$ , кгс/мм <sup>2</sup>	$\delta$ , %	НВ
	Pb	Sn	Sb	Cu	Прочие			
Деформируемые сплавы								
—	Основа	—	0,5	—	—	1,9	49	5,7
—	»	—	—	0,6	—	1,4	67	4,6
—	»	—	—	—	0,06 Те	1,8	48	5,8
—	»	—	0,5	—	0,25 Те	2,1	41	6,0
—	»	2	—	—	—	2,1	56	6,1
Сплавы разного назначения								
ССу1	»	—	4—6	—	—	—	—	—
—	»	—	1,5	—	0,02 Na	—	—	—
ССу3	»	—	1—6	—	—	—	—	—
ССуА	»	—	<7,0	—	—	—	—	—



дость, и олово, улучшающее литейные св-ва (см. также *Легкоплавкие сплавы*, *Типографские сплавы*). У припоев на свинцовой основе широкий температурный интервал кристаллизации, они создают более прочные швы, чем другие припои (см. также *Припои*). С. с. получают сплавлением первичных или вторичных металлов, а также их *лигатур*. Сплавы свинца с натрием, калием и кальцием получают также электрохимическим способом — электролизом расплавленных солей с жидким свинцовым катодом. Полуфабрикаты из С. с. изготавливают в виде чушек (для антифрикционных и типографских изделий), пластин и электродов (для хим. пром-сти), прутков (напр., для *пайки*), пленок (для полупроводниковой техники), дробы (для огнестрельного оружия) и т. д. Большинство сплавов являются мягкими и легко поддаются мех. обработке — прокатке, штампованию, ковке и т. д. Антифрикционные С. с. применяют для изготовления подшипников малой и средней нагруженности, подшипников для железнодорожных вагонов. Из С. с., легированных таллшем, изготавливают подшипники повышенной *теплостойкости*. Типографские С. с. используют для изготовления штампов, шрифтов и др. Припои применяют для герметичного соединения деталей, для пайки. Из С. с., легированных сурьмой, изготавливают штампы, аккумуляторные пластины, крыльчатки вентиляторов, мешалки, барабаны. Свинцовооловянные сплавы используют для нанесения *защитных покрытий*. Сплав свинца (45%) с висмутом (55%), не дающий усадки, применяют при изготовлении ответственных моделей — отливок особой точности; сплав свинца (50%) с висмутом (37,5%) и оловом (12,5%) используют для соединения стекла с металлом. Сплав свинца (57%), висмута (29%) и ртути (14%) легко плавится при трении. Сплавы свинца с натрием применяют для осушения органических жидкостей, для получения каустической соды и приготовления тетраэтилсвинца —  $(C_2H_5)_4Pb$ , добавляемого в моторное топливо в качестве антидетонатора. Теллурид свинца  $PbTe$ , являющийся полупроводником, находит применение при создании термо-, фото- и пьезоэлектриче-

ских устройств. Термогенераторы, при изготовлении к-рых использован теллурид свинца, можно эксплуатировать при т-ре 650—700° С, их кпд около 15%.

*Лит.:* Ш п а г и н А. И. Антифрикционные сплавы. М., 1956; Основы металлургии, т. 1, ч. 1. М., 1961.

О. Г. Зарубицкий.

**СВИНЦЕВАНИЕ** — нанесение на поверхность металлических изделий слоя *свинца* или *свинца сплавов*. Толщина свинцовых покрытий — от сотых долей до нескольких миллиметров. С. осуществляют погружением изделий в расплавленный металл, электролитическим осаждением или распылением. Погружению изделий в расплавленный металл предшествует *травление*, а также тщательное промывание холодной и горячей водой. Протравленные и очищенные изделия вначале погружают (на 20 мин) в горячее пальмовое или хлопковое масло, затем — в расплавленный металл (он при этом покрывается слоем масла), после чего — в др. ванну с расплавом. После осмотра и повторного (если необходимо) травления их помещают в ванну, содержащую чистый расплав. В затвердевшем матовом покрытии изделий появляется сетка кристаллов, напоминающая блески в цинковом покрытии, нанесенном таким же способом. Высококачественным кровельным материалом являются листы со свинцовооловянным покрытием толщиной 15—25 мм. Если свинцовое покрытие наносят на железные или медные изделия, в расплав вводят металл (чаще всего сурьму или олово), образующий с металлом изделия и свинцом тройной сплав и обеспечивающий тем самым прочное *схватывание* основы с покрытием (свинец не образует интерметаллических соединений с железом и медью). Растворимость сурьмы в свинце при т-ре затвердевания составляет 0,5%; содержание свинца в *затектике* 2,45%. Олово растворяется при комнатной т-ре в количестве до 2%, при т-ре 150° С — до 18%. Электролитическое осаждение свинца и свинцовооловянных сплавов осуществляют из электролитов, в которых свинец находится в виде фторбората  $Pb(BF_4)_2$ . При

взаимодействии слабых фтористоводородной и борной кислот образуется сильная борофтористоводородная к-та по реакции  $4\text{HF} + \text{H}_3\text{BO}_3 = \text{HBF}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Фторборатные электролиты содержат свободную борофтористоводородную к-ту (помимо той, к-рая необходима для образования свинцовой соли) и к-ту борную. Эти к-ты улучшают структуру покрытия, делают электролит более устойчивым. Концентрация в электролите свинца (в виде соответствующей соли) 120—240 г/л, борофтористоводородной к-ты 30—60 г/л, свободной борной к-ты 13,3—26,6 г/л, клея (для измельчения структуры) 0,2 г/л. Толщину покрытий регулируют, изменяя режим электролиза (в частности, плотность тока) и концентрацию электролита (для создания толстых слоев применяют более концентрированный электролит). Т-ру поддерживают в пределах 25—40° С. Выход металла по току на аноде и катоде практически равен 100%, анодная плотность тока 1—3 а/дм<sup>2</sup>. У свинца и олова значения равновесных и катодных потенциалов близки, вследствие чего из фторборатных электролитов их можно соосаждать в любых соотношениях с получением сплавов заданного состава. Выход сплава по току близок к теоретическому вследствие высокого перенапряжения водорода на свинце, олове и свинцовооловянном сплаве. Для нанесения свинцовых покрытий распылением используют преим. спец. аппараты — металлизаторы с устройствами для расплавления и пульверизации металла. С. применяют гл. обр. для защиты изделий от корродирующего действия серной к-ты и ее производных, от газообразного хлора и др., реже — для защиты от атм. коррозии. Кроме того, свинцовые покрытия служат *припоями*

в процессе соединения изделий. При произ-ве хим. аппаратуры С. заключается в приваривании на чугунный или стальной корпус полос химически чистого свинца.

Лит.: Процессы упрочнения деталей машин. М., 1964; Майнер В. И. Современная гальванотехника. М., 1967. В. И. Лойнер.

**СВИНЦОВИСТАЯ БРОНЗА** — бронза, основным легирующим элементом которой является *свинец*. Известна с древних времен. Относится к *литейным бронзам* (табл.). Отличается высокой *коррозионной стойкостью*, *теплостойкостью*, антифрикционными св-вами. Добавка свинца улучшает обрабатываемость резанием и антифрикционные св-ва, но ухудшает мех. св-ва. Выплавляют С. б. в основном из вторичных металлов, отливают в кокили. Применяют С. б. для изготовления нагруженных подшипников, сальников и антифрикционных деталей. Хим. состав С. б. регламентирует ГОСТ 493—54.

Лит.: Справочник машиностроителя, т. 6. М., 1964; Материалы в машиностроении. Справочник, т. 1. М., 1967.

Г. Е. Шпичинский, Е. С. Шпичинский.  
**СВИНЦОВИСТАЯ ЛАТУНЬ** — то же, что и *автоматная латунь*.

**СВИНЦОВИСТЫЙ БАББИТ** — баббит на основе *свинца*. Отличается высокими антифрикционными св-вами (см. *Антифрикционные материалы*), к-рые обусловлены *гетерогенной структурой*, образующейся при *кристаллизации* расплава. Осн. легирующие элементы С. б. — кальций и натрий. Антифрикционную структуру создает соединение  $\text{Pb}_3\text{Ca}$ , равномерно и высокодисперсно расположенное в мягкой основе сплава, а натрий способствует повышению его твердости. Добавки алюминия и магния уменьшают угар кальция и натрия. Получают С. б. в плавильных агрегатах с газовым и электр. нагревом. Используют для заливки подшипников железнодорожных вагонов и тендеров. Хим. состав С. б. регламентирован ГОСТом 1209—73.

Химический состав и свойства свинцовистых бронз

Марка бронзы	Содержание элементов, %			$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$t_{\text{пл}}$ , °С	$\sigma_B$ , кгс/мм <sup>2</sup>	$\delta$ , %	НВ
	Cu	Pb	Ni					
БрС30	Основа	27—33	—	9,6	970	6	4	25
БрСН60-2,5	34,25—40,75	57—63	2,25—2,75	10,3	993	3	5	14

**СВИНЦОВЫЙ ПОРОШОК** — мелкие частицы свинца сферической формы. В СССР производят С. п. марок ПСА, ПС1 и ПС2. Хим. состав С. п.: 99,7% Pb, остальное — примеси железа, сурьмы, мышьяка, висмута и кислорода. Наиболее высоким качеством отличается порошок марки ПСА. Его насыпная масса  $5,6 \text{ г/см}^3$  с отклонением не более  $0,2 \text{ г/см}^3$ . Насыпная масса С. п. марок ПС1 и ПС2 не лимитируется. Средний размер частиц С. п. 250 мкм. Получают С. п. распылением жидкого свинца сжатым газом. Применяют в электротехнической промышленности для производства щеток и других токоподводящих элементов. С. п. изготавливают в соответствии с ГОСТом 16138—70.

Лит.: Цветные металлы. Свойства. Сортамент. Применение. М., 1973.

О. С. Ничипоренко.

**СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ** [по имени открывшего сегнетову соль франц. аптекаря Э. Сеньета (E. Seignette)], сегнетоэлектрики — материалы, высокая диэлектрическая проницаемость которых связана с наличием самопроизвольно поляризованных областей (доменов); разновидность электроизоляционных материалов. Используются с 20-х гг. 20 в. Спонтанная (самопроизвольная) поляризация, являясь осн. признаком С. м., наблюдается в определенном интервале  $t$ -р при отсутствии внеш. электр. поля. С повышением  $t$ -ры диэлектр. проницаемость возрастает до макс. значения при  $t$ -ре фазового перехода —  $t$ -ре Кюри, а затем уменьшается. Фазовый переход сопровождается исчезновением спонтанной поляризации и изменением симметрии кристаллической решетки. Различают фазовые переходы первого и второго рода. Переход первого рода сопровождается скачком спонтанной поляризации и энтропии; переход второго рода — резким изменением спонтанной диэлектр. проницаемости, *теплоемкости*, температурного коэфф. линейного расширения и модуля упругости. С. м. характеризуются широким диапазоном значений диэлектр. проницаемости (при комнатной  $t$ -ре  $50 \div 15\,000$ ) и  $t$ -ры фазового перехода ( $-250 \div 1200^\circ \text{С}$ ). Ниже

$t$ -ры Кюри С. м. характеризуются *доменной структурой* с одинаковым направлением вектора спонтанной поляризации в пределах каждого домена (что энергетически выгодно), выше этой  $t$ -ры они находятся в неполярной, параэлектрической фазе. Зависимость спонтанной поляризации от напряженности электр. поля имеет вид петли диэлектр. гистерезиса, что является другим характерным признаком С. м. Различают С. м. двух групп. К первой относятся сегнетоэлектрики типа смещения со значительной степенью ионной связи (напр., титанат бария, а также твердые растворы на основе сегнетокерамического титаната бария). В них спонтанная поляризация возникает в результате смещения ионов в подрешетках. Ко второй группе относятся сегнетоэлектрики типа порядок — беспорядок, имеющие дипольные группы с ковалентными связями (напр., сегнетова соль, дигидрофосфат калия, нитрит натрия). Спонтанная поляризация в них возникает вследствие упорядочения диполей. С. м. подразделяют также на моно- и поликристаллические (сегнетокерамика). Технология изготовления и обработки моно- и поликристаллических объемных сегнетоэлектриков не отличается от технологии получения пьезоэлектриков (см. *Пьезоэлектрические материалы*). Разновидность поликристаллических материалов — пленочные сегнетоэлектрики. Их получают вакуумным напылением, шликерным литьем, хим. осаждением из растворов газовой или паровой фазы, прокаткой синтезированного сегнетоэлектр. порошка с пластической связкой и др. Этими методами создают пленки толщиной  $1 \div 10 \text{ мкм}$ . Применение пленочных С. м. дает возможность увеличивать допустимую удельную мощность, снижать рабочее напряжение, улучшать теплообмен. Вследствие высокой диэлектр. проницаемости, большой нелинейности диэлектр. параметров и высокой *электрической прочности* С. м. применяют для изготовления малогабаритных емкостей, варикондов, высоковольтных конденсаторов, в т. ч. высокочастотных (частота до

400 кгц). В логических элементах и запоминающих устройствах используют явление диэлектр. гистерезиса. Существование у некоторых С. м. наряду с нелинейностью диэлектр. проницаемости значительного пьезо- и электрооптического эффекта позволяет применять С. м. в умножителях и преобразователях частот, генераторах колебаний, бесконтактных реле, модуляторных и сканирующих устройствах оптических квантовых генераторов и др.

Лит.: Смоленский Г. А. [и др.]. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. Л., 1971. В. С. Харитонов.

**СЕГРЕГАЦИЯ** (лат. segregatio — отделение, обособление) — неоднородность химического состава материала. Возникает в процессе кристаллизации материалов (ее наз. тогда *ликвацией*), а также при их термической обработке в твердом состоянии. Так, на ранних стадиях старения металлов атомы растворенного элемента скапливаются по границам зерен, на дислокациях и др. дефектах кристаллов. С. может оказывать как вредное, так и полезное влияние на св-ва материала и течение различных процессов. Зачастую С. примесей по границам зерен приводит к охрупчиванию материала, уменьшению температурного интервала его пережога (см. *Пережог металла*), развитию межкристаллитной коррозии. В сталях С. атомов углерода сопутствует первой стадии пережога. Вследствие С. атомов газа при распаде пересыщенных твердых растворов металл — газ иногда происходит образование и рост газовых пузырьков, что ведет к распуханию материала (свellingу). С. атомов водорода — причина образования флокенов в сталях, а С. вакансий способствует росту микропор. С. полезна, если, напр., необходимо снизить скорость рекристаллизации, тв. раствора пересыщенных твердых растворов (см. *Старение материалов*) или вообще затормозить эти процессы. С. обнаруживают металлографическим анализом и электронномикроскопическим анализом. Устраняют С. преим. гомогенизирующим отжигом. Лит.: Буйнов Н. Н., Захарова Р. Р. Распад металлических пересыщенных

твердых растворов. М., 1964; Ларионов Л. Н., Шматко О. А. Ячеистый распад пересыщенных твердых растворов. К., 1976; Томпсон М. Дефекты и радиационные повреждения в металлах. Пер. с англ. М., 1971. О. А. Шматко.

**СЕДИМЕНТАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ** — определение размеров и относительного содержания частиц дисперсной фазы в дисперсионной системе по скорости их оседания (*седиментации*) или всплывания (обратной седиментации). В процессе анализа размер (диаметр) оседающей сферической частицы можно определить

$$\text{по ф-ле Стокса } d = \sqrt{\frac{18\eta u}{(D-D')g}},$$

где  $\eta$  — вязкость дисперсионной среды;  $u$  — скорость оседания частицы в дисперсионной среде;  $D$  — плотность частицы;  $D'$  — плотность дисперсионной среды;  $g$  — ускорение силы тяжести. Ф-ла Стокса с соответствующими поправками применима к частицам размером  $10^{-2} \div 10^{-5}$  мм, пребывающим в строго ламинарном движении. Большое значение для С. а. имеет подготовка исследуемой пробы (ее диспергирование), к-рая заключается в намачивании материала (длящемся до 24 ч), кипячении его (длящемся до 1 ч), обработке ультразвуком и введении в суспензию малых количеств поверхностно-активных веществ (стабилизаторов), препятствующих коагуляции. Природные материалы (гл. обр. глинистые породы) могут быть сценментированы солями или обратимыми коллоидами; гораздо чаще образование природных агрегатов связано с коагуляцией глинистых коллоидных растворов электролитами. Осн. методы С. а. заключаются в гидростатическом взвешивании осадка в процессе образования. Наиболее просто массу осадка определяют погружением в суспензию чашечки весов и регистрацией массы (седиментометр Фигуровского). Применяют также пипеточный, аэрометрический и др. методы. Разновидностью С. а. является фотоседиментационный анализ, основанный на измерении интенсивности пучка света, прошедшего через суспензию или отраженного ею, во времени с помощью фотоэлемента (интенсивность узкого параллельного пучка света зависит от концентрации

астиц). При фотоседиментационном анализе можно использовать суспензии малой концентрации, оперировать небольшим количеством осадка. Регистрация скорости оседания происходит без нарушения суспензии. Этот процесс легко автоматизировать. С. а. позволяет определять распределение частиц по размерам в диапазоне различности от 1,0 до 100 мкм для различных материалов (порошков металлов, минералов, окислов, графита и др.). С. а. применяют и для исследования коллоидов и высокомолекулярных соединений, прибегая к центрифугированию. Полученные путем опыта кривые седиментации, отражающие плотность суспензии в частях ее столба, скорость образования осадка и др. изменения в дисперсной системе, используют для установления относительного распределения частиц по размерам. См. также *Гранулометрический анализ*.

Лит.: Фигуровский Н. А. Седиментометрический анализ. М.—Л., 1948; Cohen L. A sedimentation balance for particle size analysis. «Instrument Practice», 1959, v. 13, № 10. Г. Ф. Виноградов.

**СЕДИМЕНТАЦИЯ** (лат. sedimentum — оседание) — оседание частиц, взвешенных в жидкости или газе, под действием силы тяжести или др. сил. Скорость С. зависит от физ. св-в материала частиц и седиментационной (дисперсионной) среды. Для сферических частиц эту скорость можно определить по ур-нию Стокса

$$v = \frac{2r^2(\rho - \rho')g}{9\eta},$$

где  $v$  — скорость С.;  $r$  — радиус частицы;  $\rho$  — плотность материала частицы;  $\rho'$  — плотность седиментационной среды;  $g$  — ускорение силы тяжести;  $\eta$  — вязкость седиментационной среды. Величина  $S = v/g$  (седиментационный коэффициент) служит характеристикой гидродинамических св-в и размеров частиц. Ур-ние Стокса применимо для разбавленных суспензий, в к-рых частицы не взаимодействуют друг с другом при оседании и их движение строго ламинарно. Этим требованием отвечают суспензии и взвеси с концентрацией частиц до 1—2% и радиусами частиц от 0,5 до 100 мкм. Чем меньше радиус частиц, тем медленнее протекает седиментация. С.

высококонцентрированных суспензий (15% и больше дисперсной фазы) протекает с постоянной скоростью. Скорость С. высокодисперсных частиц может изменяться также под влиянием броуновского движения, сольватации (физико-хим. взаимодействия между частицами седиментационной среды и вещества). Явления С. используют при обогащении полезных ископаемых, классификации порошков и в др. целях; при этом С. может происходить не только в спокойной жидкости, но и в струе газа или жидкости, что учитывают, внося в расчетную ф-лу поправки на скорость движения дисперсионной среды. Для увеличения скорости С. высокодисперсных частиц применяют центробежные машины. В них оседание происходит в центробежном поле со скоростями, значительно превышающими скорости С. в поле силы тяжести. На определении скорости С. дисперсных систем основан *седиментационный анализ*, в результате к-рого определяют размеры частиц и их относительное содержание в порошке.

Лит.: Фигуровский Н. А. Седиментометрический анализ. М.—Л., 1948; Коузо в П. А. Основы анализа дисперсного состава промышленных пылей и измельченных материалов. Л., 1971; Batel W. Einführung in die Korngrößenmesstechnik. Berlin, 1960. В. В. Паничкина.

**СЕЛЕН** (Selenium; от греч. σελήνη — луна), Se — хим. элемент VI группы периодической системы элементов; ат. н. 34, ат. м. 78,96. В соединениях проявляет степени окисления —2, +4 и +6. Природный С. состоит из стабильных изотопов  $^{74}\text{Se}$  (0,98%),  $^{76}\text{Se}$  (9,02%),  $^{77}\text{Se}$  (7,58%),  $^{78}\text{Se}$  (23,52%),  $^{80}\text{Se}$  (49,82%) и  $^{82}\text{Se}$  (9,19%). Известно 11 радиоактивных изотопов. Впервые С. обнаружил (1817) швед. химик Й. Я. Берцелиус в отходах сернокислотного произ-ва. Пром. произ-во С. началось в начале 20 в. С. относится к рассеянными элементам, его содержание в земной коре  $8 \cdot 10^{-5}\%$ . Будучи аналогом и пост. спутником серы, С. содержится в небольших количествах в сульфидных минералах меди, цинка и свинца. Редкие собственные минералы представляют собой гл. обр. селе-

ниды — науманнит  $\text{Ag}_2\text{Se}$ , тиemanит  $\text{HgSe}$  и берцелианит  $\text{Cu}_2\text{Se}$ . Практического значения селеновые минералы не имеют. Источниками пром. получения С. служат шламы медно-электролитных заводов, а также сернокислотного и целлюлозно-бумажного произ-ва. Подобно сере С. образует несколько аллотропных модификаций, включая стекловидную и аморфные: красную, коричневую, черную и коллоидную. Кристаллический С. встречается в трех модификациях: альфа-моноклинный, бета-моноклинный и гамма-гексагональный. Термодинамически стабильной при норм. условиях модификацией является гексагональный С. — темно-серое с коричневым оттенком вещество с периодами решетки  $a = 4,3544 \text{ \AA}$ ,  $c = 4,9496 \text{ \AA}$  и плотностью  $4,80 \text{ г/см}^3$ . Все другие модификации превращаются в гексагональный С. при нагревании (т-ра  $180\text{--}220^\circ \text{C}$ ). Стекловидный С. — высокополимерное вещество темного цвета, представляющее собой смесь кольцеобразных молекул  $\text{Se}_8$  и многозвенных цепочек, содержащих до 1000 атомов селена. Плотность стекловидного С.  $4,28 \text{ г/см}^3$ , его получают при быстром охлаждении расплавленного С.;  $t_{\text{пл}} 219 \pm 1^\circ \text{C}$ ;  $t_{\text{кип}} 685^\circ \text{C}$ . Пары С. желтоватого цвета; при т-ре ниже  $900^\circ \text{C}$  состоят из молекул, содержащих от восьми до двух атомов; выше т-ры  $900\text{--}1000^\circ \text{C}$  пары состоят из молекул  $\text{Se}_2$ , и только при т-ре более  $1500^\circ \text{C}$  идет диссоциация на атомы. Теплота плавления С.  $16,5 \text{ кал/г}$ ; теплота испарения  $221,5 \text{ кал/г}$ . Термический коэфф. линейного расширения  $4,927 \cdot 10^{-5} \text{ град}^{-1}$ ; коэфф. теплопроводности (т-ра  $28^\circ \text{C}$ )  $5,66 \cdot 10^{-4} \text{ кал/см} \cdot \text{сек} \cdot \text{град}$ ; удельная теплоемкость (т-ра  $25^\circ \text{C}$ )  $0,0767 \text{ кал/г} \cdot \text{град}$ . Отличается диамагнитными св-вами. С. — типичный дырочный полупроводник. Ширина запрещенной зоны (оптической) —  $1,8 \text{ эв}$ , подвижность носителей тока менее  $1 \text{ см}^2/\text{в} \cdot \text{сек}$  (т-ра  $20^\circ \text{C}$ ). Чистый С. по величине удельного электрического сопротивления (до  $10^{12} \text{ ом} \cdot \text{см}$ ) при т-ре  $20^\circ \text{C}$

в темноте близок к изоляторам. На свету электропроводность С. возрастает в 1000 раз. Аналогично действие рентгеновского излучения и радиации. Электропроводность зависит от т-ры, структуры и чистоты образцов. В жидком состоянии С. сохраняет полупроводниковые св-ва. Небольшие добавки некоторых элементов (напр., йода) увеличивают проводимость С., добавка ртути ведет себя как донор и увеличивает электр. сопротивление и термоэдс без превращения С. в полупроводник  $n$ -типа. С. обладает высокой термоэдс ( $600 \text{ мкв/град}$  при комнатной т-ре). Твердость С. по Моосу — 2,0;  $HB = 75$ ; модуль норм. упругости  $5500 \text{ кгс/мм}^2$ ; модуль сдвига  $660 \text{ кгс/мм}^2$ . По хим. поведению С. — типичный неметалл. При обычной т-ре не окисляется на воздухе, кислород и вода на него также не действуют. Устойчив к действию соляной и разбавленной серной к-т. В щелочах медленно растворяется с образованием селенидов и селенидов. При горении С. на воздухе образуется двуокись  $\text{SeO}_2$  — белое кристаллическое вещество, летучее (т-ра возгонки  $317^\circ \text{C}$ ), легко растворяется в воде с образованием селенистой кислоты  $\text{H}_2\text{SeO}_3$ . Высший окисел — трехокись  $\text{SeO}_3$  — получают только косвенно. С. легко соединяется с металлами, образуя селениды. При нагревании С. с водородом (оптимальная т-ра  $500^\circ \text{C}$ ) или действием разбавленных к-т на селениды (напр.,  $\text{Al}_2\text{Se}_3$ ) получают селеноводород  $\text{H}_2\text{Se}$  — бесцветный газ с очень неприятным запахом, еще более ядовитый, чем сероводород  $\text{H}_2\text{S}$ . Селеноводород растворяется в воде, образуя селеноводородную к-ту, более сильную, чем сероводородная. Селеноводород — сильный восстановитель. Его растворы очень нестойки и при наличии кислорода легко разлагаются с выделением красной модификации С. Растворением С. в азотной к-те получают слабую селенистую к-ту, соли которой (селениты) нерастворимы в воде (исключая соли щелочных металлов). При действии окислителей (напр., перекиси водорода) селенистая к-та  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  превращается в селеновую к-ту  $\text{H}_2\text{SeO}_4$ . Селеновая к-та и ее соли (селенаты) по св-вам напоминают серную к-ту и ее соли (сульфаты).

Подобно серной, селеновая кислота очень гигроскопична, обугливает органические вещества, концентрированная селеновая к-та растворяет золото. При обычной т-ре С. реагирует только с фтором, при небольшом нагревании — с хлором и бромом, образуя галогениды  $\text{SeF}_6$  (только фторид),  $\text{SeF}_4$  и  $\text{Se}_2\text{F}_2$  (хлорид и бромид), к-рые по общему характеру похожи на соответствующие производные серы. Устойчивые йодиды С. не получены. Известны соединения С. с азотом — азотистый С. ( $\text{Se}_4\text{N}_4$ ), с фосфором — селенистый фосфор ( $\text{P}_4\text{Se}_3$ ) и др. С. добывают при комплексной переработке рудного сырья (сульфидных медных и медноникелевых руд). В значительных количествах его извлекают из шламов сернокислотных произ-в, где при обжиге селенсодержащих пиритов возгоняется двуокись  $\text{SeO}_2$ , к-рую восстанавливают сернистым газом до элементарного состояния. Из медных электролитных шламов С. извлекают либо окислительным обжигом с отгонкой  $\text{SeO}_2$ , либо нагреванием с концентрированной серной к-той с последующей отгонкой двуокиси селена. Применяют также метод окислительного спекания шлама с содой, в результате к-рого образуются селениты и селенаты. Спек выщелачивают водой, отделяют двуокись теллура, а затем выделяют элементарный С. восстановлением сернистым газом. Технический С. содержит 97,5—99% Се. Для использования в полупроводниковой технике его подвергают очистке дистилляцией в вакууме или сульфитно-циклическим методом. С. высокой чистоты содержит не более  $1 \cdot 10^{-5}\%$  примесей. Окислительно-восстановительный метод дает возможность получить металл чистотой 99,999%. Зонной плавкой можно повысить содержание С. до 99,9999%. Наиболее чистый С. получают термической диссоциацией селеноводорода. Технический С. выпускают в виде порошка, плавленный С. — в виде слитков массой 5—10 кг. С. и его соединения — токсичные вещества. Элементарный С. менее ядовит, чем его соединения, среди которых наиболее токсична двуокись селена; предельно допустимая ее концентрация 0,0003 мг/л. Произ-во и применение С. связаны с герметизацией аппаратуры,

сильной вытяжкой и наличием очистных фильтров для выбросов воздуха в атмосферу. Наибольшее применение С. находит в полупроводниковой технике — для изготовления выпрямителей и фотоэлементов. С. применяют также для синтеза селенидов, как краситель в стеклольной пром-сти, для вулканизации резины, как модификатор для создания мелкозернистой структуры стали. С. и некоторые селениды служат катализаторами в процессах гидрогенизации и де-гидрогенизации органических соединений.

Лит.: Кудрявцев А. А. Химия и технология селена и теллура. М., 1968; Беляев А. И., Жемчужина Е. А., Фирсанова Л. А. Металлургия чистых металлов и элементарных полупроводников. М., 1969; Оболончик В. А. Селениды. М., 1972; Материалы, используемые в полупроводниковых приборах. Пер. с англ. М., 1968; Вэгнолл К. Химия селена, теллура и полония. Пер. с англ. М., 1971; Рем и Г. Курс неорганической химии, т. 1. Пер. с нем. М., 1972.

В. А. Оболончик.

**СЕЛЕНИДЫ** — соединения селена с электроположительными элементами, гл. обр. с металлами. Впервые С. бария, кальция и стронция получил (1818) швед. химик Й. Я. Берцелиус восстановлением селенатов щелочных металлов водородом. С. — близкие аналоги сульфидов. Некоторые С. встречаются в природе, чаще всего сопутствуют полиметаллическим сульфидным месторождениям. Кристаллизуются преим. в структурах  $\text{NaCl}$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{NiAs}$ ,  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{CdI}_2$ ,  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{Th}_3\text{P}_4$ , пирита и тетраимита. Изолированную валентных электронов  $s^2p^4$  и в соединениях стремится к присоединению электронов и достройке до наиболее стабильной конфигурации  $s^2p^6$ . В определенных условиях возможна отдача электронов атомом селена с образованием квазистабильной конфигурации  $sp^3$ . Щелочные металлы образуют нормальные С. типа  $\text{M}_2\text{Se}$  (соли селеноводородной к-ты) и полиселениды  $\text{M}_2\text{Se}_n$  ( $2 \leq n \leq 5$ ). Нормальные С. — белые солеобразные кристаллы, растворимые в воде, легко гидролизуют. На воздухе окрашиваются выделяющимся селеном в красно-коричневый цвет. Полиселениды — кристаллы серо-

черного цвета, характерного для полиионов —  $\text{Se} - \text{Se} -$ , гигроскопичны, во влажном воздухе разлагаются с образованием селенистого водорода ( $\text{H}_2\text{Se}$ ), к-рый окисляется кислородом воздуха с выделением селена, окрашивающего кристаллы в красный цвет. Щелочноземельные металлы, бериллий, магний и металлы подгруппы цинка образуют моноселениды типа  $\text{MSe}$ . С. щелочноземельных металлов легко разлагаются во влажном воздухе с выделением  $\text{H}_2\text{Se}$  и элементарного селена; С. металлов подгруппы цинка отличаются большей устойчивостью. Медь и серебро образуют с селеном соединения  $\text{M}_2\text{Se}$ , стабильные селениды золота не получены. Для непереходных элементов III подгруппы периодической системы (бора, алюминия, галлия, индия, таллия) типичны  $\text{M}_2\text{Se}_3$ , но образуются и др. соединения, напр.  $\text{Tl}_2\text{Se}$ ,  $\text{GaSe}$ . Наибольшее число селенидных фаз образуют галлий и индий. С. алюминия  $\text{Al}_2\text{Se}_3$  — солеобразное соединение, разлагающееся водой и к-тами с выделением селеноводорода. Кремний и металлы подгруппы германия образуют моноселениды  $\text{MSe}$  и диселениды  $\text{MSe}_2$  (кроме свинца). Для металлов подгруппы мышьяка характерны соединения  $\text{M}_2\text{Se}_3$  со слоистой структурой типа аурипигмента или тетрадимита, образуются также другие фазы, напр.  $\text{Bi}_2\text{Se}$  и  $\text{BiSe}$ . Сплавы системы мышьяк — селен легко переходят в стеклообразное состояние и относятся к классу стеклообразных полупроводников. Все С. непереходных элементов I—V групп периодической системы обладают ионно-ковалентным типом химической связи (с различной степенью ионности) и являются полупроводниками (см. *Полупроводниковые материалы*); d-переходные металлы, лантаноиды и актиноиды образуют с селеном многочисленные соединения типа  $\text{M}_2\text{Se}$ ,  $\text{M}_3\text{Se}_4$ ,  $\text{MSe}$ ,  $\text{M}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{MSe}_2$  и др. Многие С. переходных металлов — фазы переменного состава с широкими областями гомогенности. С. переходных металлов характеризуются ковалентно-металлической связью с наложением определенной доли ионной связи. При ма-

лом содержании селена связь между атомами носит преим. металлический характер и осуществляется коллективизированными электронами. Если содержание селена увеличивается, доля ковалентной связи между атомами возрастает тем в большей степени, чем больше построена d-оболочка атома переходного металла, и происходит переход от металлической проводимости (при малых отношения  $\text{Se/M}$ ) к полупроводниковой (при больших отношениях  $\text{Se/M}$ ). Диселениды молибдена, вольфрама, ниобия, тантала и др. имеют слоистую гексагональную структуру и являются твердыми смазками, к-рые можно эксплуатировать в вакууме или в инертной среде при высоких т-рах (до  $800\text{--}1000^\circ\text{C}$ ). С. щелочных и щелочноземельных металлов и алюминия легко растворимы в к-тах и гидролизуются водой. С. лантаноидов также хорошо растворяются в к-тах. С. серебра, меди и металлов подгруппы цинка, а также d-переходных металлов трудно растворяются в к-тах (применяют кислоты-окислители, «царскую водку», добавки перекиси водорода и комплексообразователей). На воздухе С. начинают окисляться при т-ре от  $300$  до  $400^\circ\text{C}$ . В вакууме и инертной среде стойкость С. возрастает, напр.  $\text{NbSe}_2$  стоек при т-ре  $900^\circ\text{C}$ ,  $\text{WSe}_2$  — при т-ре  $800^\circ\text{C}$ . С. получают: синтезом из элементов при нагревании в инертной среде или в вакууме; взаимодействием паров селена с простыми веществами; взаимодействием селеноводорода с металлами, их окислами или солями; действием селеноводорода на водные растворы солей металлов; восстановлением водородом или др. восстановителями соединений селена (селенатов, селенитов); термической диссоциацией высших селенидов; взаимодействием компонентов в газовой фазе. Разработаны методы синтеза монокристаллов полупроводниковых С. С. применяют в основном в качестве полупроводниковых материалов (С. галлия, индия, таллия, олова, свинца, сурьмы, висмута и др.), для создания фоторезисторов, фотоэлементов, чувствительных слоев (С. металлов подгруппы цинка, таллия), термоэлектр. устройств (С. сурьмы, висмута, лантаноидов), датчиков для измерения магн. полей (С. ртути),



полупроводниковых тензометров (С. олова, висмута, свинца), *люминофоров* (С. цинка, кадмия), как лазерные материалы (С. цинка), твердые антифрикционные смазки (диселениды молибдена, вольфрама, ниобия, тантала, рения), катализаторы (диселениды молибдена, вольфрама, титана, рения).

*Лит.*: Горюнова Н. А. Химия алмазоподобных полупроводников. Л., 1963; Оболончик В. А., Лашкарев Г. В. Селениды и теллуриды редкоземельных металлов и актиноидов. К., 1966; Абрикосов Н. Х. [и др.]. Полупроводниковые соединения, их получение и свойства. М., 1967; Медведева З. С. Халькогениды элементов ПІВ подгруппы периодической системы. М., 1968; Оболончик В. А. Селениды. М., 1972; Физические свойства халькогенидов редкоземельных элементов. Л., 1973.

В. А. Оболончик.

**СЕПИОЛИТ** (от греч. σήλα — каракатица и λίθος — камень),  $Mg_4(H_2O)_2(OH)_2[Si_6O_{15}] \cdot 4H_2O$  — минерал класса *силикатов*. Разности железистый С. (до 15%  $Fe_2O_3$ ) и никелистый С. (до 8%  $NiO$ ). Хим. состав (%):  $SiO_2$  — 60,8;  $MgO$  — 27,1;  $H_2O$  — 12,1. Примеси: алюминий, железо, натрий, никель и др. Сингония ромбическая. Встречается в виде плотных и губчатых агрегатов, в к-рых представлен тонкопластинчатыми или волокнистыми индивидами. Плотность 2,0—2,08 г/см<sup>3</sup>. Твердость 2,5—3,0. Цвет белый с различными оттенками — сероватым, желтоватым, зеленоватым и др. (см. *Цвет минералов*). Двухосный и одноосный, отрицательный;  $2V = 0-60^\circ$ . Показатели преломления:  $n_g = 1,525-1,529$ ;  $n_p = 1,515-1,520$ ;  $n_g - n_p = 0,009-0,020$ . Образуется в процессе выветривания ультраосновных, основных, иногда — средних и кислых пород, образуя неослюйив. Кроме того, С. образуется совместно с известняками озерного происхождения, а также в процессе разрушения карбонатных пород. Получают его длительной обработкой хризотила водой. Применяют для изготовления растворов, используемых при бурении скважин, как теплозвукоизоляционный материал, а также в качестве сорбента.

*Лит.*: Ферсман А. Е. Избранные труды, т. 1. М., 1952; Поваренных А. С. Кристаллохимическая классификация минеральных видов. К., 1966; Лазаренко Е. К. Курс минералогии. М., 1971; Кайер С. Сепиолит. В кн.: Рент-

геновские методы определения и кристаллическое строение минералов глин. М., 1955.

Ю. М. Мельник.

**СЕРА** (Sulfur), S — хим. элемент VI группы *периодической системы элементов*; ат. н. 16, ат. м. 32,06. Светло-желтые ромбические кристаллы. В соединениях проявляет степени окисления  $-2, +2, +3, +4, +5$  и  $+6$ . Природная С. состоит из стабильных изотопов  $^{32}S$  (95,02%),  $^{33}S$  (0,75%),  $^{34}S$  (4,21%) и  $^{36}S$  (0,02%). Известны искусственные радиоактивные изотопы  $^{29}S, ^{30}S, ^{31}S, ^{35}S, ^{37}S$  и  $^{38}S$  с периодами полураспада соответственно 0,195; 1,35 и 2,40—3,18 сек; 87,9 дней; 5,04 и 172 мин. С. применяли с древних времен для изготовления косметических средств, мидпрепаратов, красок, отбеливания тканей, дезинфекции и т. п. По распространенности в природе С. занимает 15 место среди др. элементов. Ее содержание в земной коре  $5 \cdot 10^{-2}\%$ , в мировом океане  $9 \cdot 10^{-2}\%$ . В природе встречается в виде *серы самородной* и в виде соединений, напр. сульфидов (антимонита  $Sb_2S_3$ , аргентита  $Ag_2S$ , арсенопирита  $FeAsS$ , галенита  $PbS$ , кобальтина  $CoAsS$ , ковалена  $CuS$ , киновари  $HgS$ , пирита  $FeS_2$ ) и сульфатов (ангидрита  $CaSO_4$ , барита  $BaSO_4$ , гипса  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ). Кроме того, С. содержится в каменных углях, битумных сланцах, нефти, водах различных горячих минер. источников, растительных и животных тканях, газах вулканического происхождения и т. п., также служащих сырьем для пром. получения серы. Известно несколько модификаций С. Энантиотропными формами являются ромбическая  $\alpha$ -S, устойчивая ниже т-ры  $95,6^\circ C$ , и моноклинная  $\beta$ -S, устойчивая выше т-ры  $95,6^\circ C$ . Ромбическая С. — желтого цвета, нерастворима в воде, растворяется в сероуглероде, анилине, толуоле, четыреххлористом углероде, феноле и в др. неполярных растворителях, обладает малой твердостью, большой хрупкостью. Моноклинную С. получают, медленно нагревая ромбическую в интервале т-р  $95,6-119,25^\circ C$ . Если нагревание вести быстро, то ромбическая С. плавится при т-ре  $112,8^\circ C$ , превращаясь в подвижную

жидкость соломенного цвета, называемую лямбда-серой, или циклооктасерой  $\lambda$ -S. Эта жидкость растворима в сероуглероде. При резком охлаждении жидкой С. образуется аморфная темно-красная пластическая С., нерастворимая в сероуглероде и называемая мю-серой, или кетоносерой  $\mu$ -S. Метастабильная мю-сера быстро переходит в ромбическую. При нагревании жидкой С. относительное содержание мю-серы увеличивается. Вязкость мю-серы больше, чем  $\lambda$ -S, поэтому при нагревании она из подвижной (с вязкостью 0,065 пз при т-ре 155° С) становится вязкой (с вязкостью 933 пз при т-ре 187° С) жидкостью. С дальнейшим повышением т-ры вязкость уменьшается до 0,83 пз при т-ре 444,6° С. В жидкой С. образуется также пи-модификация по схеме  $\lambda$ -S  $\rightleftharpoons$   $\mu$ -S +  $\pi$ -S. Ее можно отделить от мю-серы, используя меньшую растворимость в сероуглероде. В процессе хранения пи-модификация превращается в мю-серу. При быстром охлаждении раствора С. в бензоле или спирте выделяется твердая нестабильная гамма-модификация. У ромбической и моноклинной С., лямбда-серы и пи-модификации — восьмизвенное кольцеобразное пространственное строение, у мю-серы — открытые цепочки. Разрыв кольцеобразных молекул наблюдается при т-ре более 160° С. Выше т-ры 190° С происходит уменьшение длины цепочек. В парообразном состоянии С. представлена набором молекул  $S_8$ ,  $S_6$ ,  $S_4$  и  $S_2$ . При повышении т-ры увеличивается относительное количество молекул с меньшим числом атомов, а выше т-ры 1500° С начинается диссоциация на атомы. Энергетика превращений (ккал/г-атом): S (ромбическая)  $\xrightarrow{0,075}$  S (моноклинная)  $\xrightarrow{0,33}$  S (жидкая)  $\xrightarrow{2,51}$   $S_8$  (пары)  $\xrightarrow{0,99}$   $S_8$   $\xrightarrow{3,52}$   $S_4$   $\xrightarrow{7,40}$   $S_2$   $\xrightarrow{37,8 (51,3)}$  S. Периоды кристаллической решетки ромбической С.:  $a = 10,437 \text{ \AA}$ ,  $a = 12,845 \text{ \AA}$  и  $c = 24,369 \text{ \AA}$ . Периоды решетки моноклинной С.:  $a = 10,90 \text{ \AA}$ ,  $a =$

$= 10,96 \text{ \AA}$ ,  $b = 11,02 \text{ \AA}$ ;  $\beta = 86^\circ 16'$ . Плотность С. (т-ра 20° С) ( $g/cm^3$ ):  $\alpha$ -S = 2,07;  $\beta$ -S = 1,96 и  $\mu$ -S = 1,92; жидкой С.: 1,7988 (т-ра 125° С) и 1,7784 (т-ра 150° С); пара (при т-ре кипения 444,6° С и 1 атм) — 3,64 г/л. Т-ра плавления моноклинной С. 119,3° С. Теплота плавления (кал/г):  $\alpha$ -S (т-ра 112,8° С) — 11,9;  $\beta$ -S — 9,2. Давление пара аппроксимируется уравнениями: для  $\alpha$ -S (т-ра 20—80° С)  $\log p = 11,664 - 5166/T$ ; для  $\beta$ -S (т-ра 96—116° С)  $\log p = 11,364 - 5082/T$ ; для жидкой С. (т-ра 120—325° С)  $\log p = 14,7 - 0,0062238 (T - 5405,1) T$ . Критические параметры:  $p_{кр} = 116 \text{ атм}$ ;  $t_{кр} = 1040^\circ \text{ С}$ . Удельная теплоемкость (кал/г-град) —  $\alpha$ -S (т-ра 0—95,6° С):  $c_p = 0,112 \div 1,95 \cdot 10^{-4} T$ ;  $\beta$ -S (т-ра 0—110° С):  $c_p = 0,111 \div 2,17 \times 10^{-4} T$ ; жидкой серы:  $c_p = 0,057 - 6,1 \cdot 10^{-5} T$ . Молярная теплоемкость газообразной С. (кал/моль  $\times$  град)  $c_p (S_2) = 7,75 \div 0,888 \times 10^{-3} T$ ; коэфф. линейного расширения ромбической С. ( $\alpha \cdot 10^5 \text{ град}^{-1}$ ): 4,567 (т-ра 0—13° С); 7,433 (т-ра 13—50° С); 8,633 (т-ра 50—78° С); 20,633 (т-ра 78—97° С) и 103,2 (т-ра 97—110° С); коэфф. теплопроводности ( $\alpha \cdot 10^4$ , кал/см-сек-град): 6,52 (т-ра 20° С) и 3,69 (т-ра 200° С). Электропроводность (ом $^{-1}$ .см $^{-1}$ ):  $5,26 \cdot 10^{-18}$  (т-ра 20° С);  $2,08 \cdot 10^{-13}$  (т-ра 110° С) и  $1,27 \cdot 10^{-7}$  (т-ра 440° С). Твердая и жидкая С. диамагнитна. Парообразная сера ( $S_2$ ) парамагнитна. Поверхностное натяжение (дин/см): 60,83 (т-ра 120° С); 57,67 (т-ра 150° С) и 39,4 (т-ра 445° С). Элементарная С. активно взаимодействует со многими металлами, неметаллами, неорганическими и органическими соединениями. С азотом, йодом, золотом, платиной и инертными газами непосредственно не взаимодействует. К числу важнейших относятся соединения С. с водородом, кислородом и галогенами. С водородом она образует сульфаны (сероводород  $H_2S$ , двухсернистый водород  $H_2S_2$ , трехсернистый водород  $H_2S_3$  и т. д.). Водные растворы сульфанов обладают св-вами слабых двухосновных к-т.

Ородорд в ннх мжкет ьт замещен на металлы, галогены, органические радикалы. Соли сульфанов наз. сульфидами, или полисульфидами. Первый член сульфанов — бесцветный ядовитый газ, обладающий сильными восстановительными св-вами. Остальные сульфаны — малоустойчивые желтоватые маслянистые жидкости. При сгорании С. и сульфидов в среде кислорода или воздуха образуется сернистый газ  $\text{SO}_2$ , растворяющийся в воде с образованием слабой двухосновной сернистой к-ты  $\text{H}_2\text{SO}_3$ , соли к-рой (сульфиты) — сильные восстановители. Каталитическим окислением сернистого газа получают газообразную трехокись серы  $\text{SO}_3$ , при растворении к-рой в воде образуется сильная двухосновная серная к-та  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , соли к-рой наз. сульфатами. Растворением  $\text{SO}_3$  в серной к-те получают олеум, состоящий в основном из пиросерной к-ты  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ . Известны малоустойчивые окислы серы  $\text{S}_2\text{O}$ ,  $\text{SO}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SO}_4$ ,  $\text{S}_2\text{O}_7$  и  $\text{S}_3\text{O}_{10}$ . С. легко взаимодействует с галогенами. Помимо галогенопроизводных сульфанов общей ф-лы  $\text{S}_x\text{T}_2$ , она образует соединения с фтором —  $\text{SF}_6$ ,  $\text{S}_2\text{F}_{10}$  и  $\text{SF}_4$ , с хлором —  $\text{SCl}_4$ . Получены соединения С. с азотом: азотистая сера  $\text{N}_4\text{S}_4$ , четырехсерный азот  $\text{N}_2\text{S}_4$  и сернистый азот  $\text{N}_2\text{S}_5$ ; с фосфором сера образует тиоангидриды  $\text{P}_4\text{S}_3$ ,  $\text{P}_4\text{S}_6$ ,  $\text{P}_4\text{S}_7$  и  $\text{P}_4\text{S}_{10}$ ; с углеродом — сероуглерод  $\text{CS}_2$ , сероокись  $\text{COS}$  и др. Один из осн. способов получения С. — выплавка из самородных руд. По геотехническому методу перегретую воду подают по скважине под землю в рудное тело, после чего выплавившуюся жидкую С. высокой чистоты давлением горячего воздуха поднимают на поверхность. Применяют термические методы, по к-рым С. выплавляют или испаряют из руды в ретортах либо вращающихся печах. По экстракционному методу С. извлекают из руды с помощью растворителей, напр. сероуглерода. Применяют также пароводяной и флотационный методы, по к-рым используют выплавку в автоклавах острым паром. Кроме того, С. получают из соединений, напр. окисляя кислородом воздуха сероводород, водяной, генераторный, коксовый и природный газы, газы крекинга нефти, сульфиды и др. либо восстанавливая углем двуокись

серы, сульфаты кальция и бария (гипс, тяжелый шпат). Очищают С. дистилляцией. В зависимости от способа получения различают С. природную комовую (выплавленную из руд) и газовую комовую (полученную восстановлением сульфатной либо окислением сульфидной серы). Рафинированной наз. природную комовую серу, очищенную перегонкой; черенковой — серу, сконденсированную в жидкость, разлитую в формы и закристаллизованную. Порошкообразную С., полученную конденсацией, наз. серным цветом. Особо высокодисперсную С. наз. коллоидной. Примерно половина всей мировой добычи С. используется в произ-ве серной к-ты, четверть — в бумажной промышленности при получении сульфитцеллюлозы, остальное — в сельском хозяйстве, резиновой промышленности, в произ-ве искусственных волокон, взрывчатых веществ, красителей, медицинских препаратов и др. Добавки С. улучшают обрабатываемость *автоматных сталей* и *антифрикционных спеченных антифрикционных материалов*. С. ухудшает мех. св-ва металлов, вследствие чего их подвергают внепечной обработке — обессериванию.

Лит.: Некрасов Б. В. Основы общей химии, т. 1—2. М., 1973; Encyclopedia of chemical technology, v. 13. New York, 1954; The Sulphur data book. New York, 1954; Ремиз Г. Курс неорганической химии. т. 1. Пер. с нем. М., 1972.

А. А. Великанов.

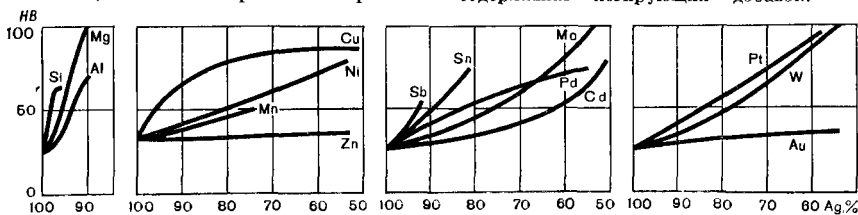
**СЁРА САМОРОДНАЯ**, S — минерал класса самородных неметаллов. В природе встречается в трех кристаллических полиморфных модификациях (альфа-, бета- и гамма-сера), в аморфном (мю-сера), жидком и газообразном состоянии. Наиболее стойка в норм. условиях — альфа-сера (ромбическая), представляющая собой естественные кристаллы. Сера редко бывает химически чистой, обычно она содержит изоморфные примеси селена и загрязнена битумами, глиной, сульфатами, сульфидами, карбонатами. В вулканической сере часто есть небольшие количества мышьяка, селена и теллура. В сере наблюдаются также включения газов и жидкости, содержащей маточный раствор. Детально изучена структура

альфа- и бета-серы. У альфа-серы молекулярная кольцевая структура  $S_8$ , сингония ромбическая, вид симметрии ромбодипирамидальный. Структура бета-серы — цепочечная, сингония моноклиная, вид симметрии призматический. Встречается в сплошных землистых массах, натечных образованиях, порошковатых налетах и выпцетах. Кристаллы альфа-серы имеют дипирамидальный, призматический и пинакоидальный габитус, вытянутый, листоватый и пластинчатый облик. На них отмечена 71 простая форма. Главные формы: {001}, {011}, {111} и {113}. Двойники по {101}, {110}, {011} и {211}; реже — по {511} и {901}. Бета-се́ра характеризуется пинакоидальным и призматическим габитусом кристаллов, таблитчатым, пластинчатым и вытянутым облик. На кристаллах известна 51 простая форма; преобладают {001}, {011}, {111}, {111}, {100}, {010} и {110}. Двойники по {011}, {012} и {100}. Спайность альфа-серы несовершенная по {001}, {110} и {111} (см. *Спайность минералов*). Отдельность по {111}. Плотность 1,99—2,07 г/см<sup>3</sup>. Хрупок. Твердость 1—2. Окрашена в желтый цвет различных оттенков. Красноватый и розовый оттенок вызван примесью селена. Густота коричневой окраски связана с различным содержанием битумов (см. *Цвет минералов*). Черта бесцветная. Блеск смолистый до жирного (см. *Блеск минералов*). Излом раковистый до неровного (см. *Излом минералов*). Прозрачная до просвечивающей. Двухосная, положительная;  $2V = 68^\circ 58'$ . Двупреломление 0,2873. Спайность бета-серы несовершенная по {001} и {110}. Плотность 1,958—1,982 г/см<sup>3</sup>. Очень хрупкая. Твердость 1—1,5. Цвет светло-желтый; бывает почти бесцветная, коричневая (в связи с примесью органи-

ческого вещества). В пластинках выражен интерференционный *плексроизм*. Двухосная, отрицательная;  $2V = 58^\circ$ . Показатель преломления 1,96. С. с. образуется при вулканических извержениях, при разложении сернистых соединений металлов (преим. пирита), при разложении гипсоносных осадочных пород, биохимическим путем. В природных условиях при обычном давлении и  $t$ -ре не выше  $95,6^\circ\text{C}$  стойкой модификацией является альфа-се́ра. Бета-се́ра образуется при затвердевании охлаждающейся массы жидкой серы и стойка при  $t$ -ре  $95,6 - 119^\circ\text{C}$ . Альфа-се́ру в виде простых кристаллов получают из растворов, более сложные кристаллы образуются при возгонке; бета-се́ру получают из спиртового раствора многосернистого аммония, гамма-се́ра образуется из растворов серноватистого натрия и гидросульфата калия. С. с. — один из важнейших видов пром. сырья. Около 75% всей добываемой серы идет на производство серной к-ты. Потребителями элементарной серы являются: резиновая и целлюлозно-бумажная пром-сть, вязкое и спичечное произ-во, пром-сть органического синтеза (выработка сернистых красителей и сероуглерода, ускорители вулканизации). Се́ра находит применение в приготовлении различных цементов, замазок, асфальтов и др. материалов. Она повышает *кислотостойкость*, устраняет деформацию от температурных колебаний и пр. С. с. — составная часть дымового пороха, светящихся составов и др. См. также *Се́ра*.

**Лит.:** Самородная се́ра (геология месторождений, добыча и переработка руд). М., 1960; Бетехтин А. Г. Курс минералогии. М., 1961; Лекае В. М., Елкин и Л. Н. Физико-химические и термодинамические константы элементарной серы. М., 1964; Лазаренко Е. К. Курс минералогии. М., 1971; Дэна Дж. Д.

Зависимость твердости серебра сплавов от содержания легирующих добавок.



**СЕРЕБРА СПЛАВЫ** — сплавы на основе серебра. Один из древнейших материалов. Чистое серебро — мягкий пластичный металл ( $HV = 30 \text{ кгс/мм}^2$ ,  $\sigma_B = 15 \text{ кгс/мм}^2$ ,  $\delta = 48\%$ ,  $\psi = 90\%$ ), образующий со мн. металлами легкоплавкие эвтектики. Для повышения твердости сплавы легируют (рис.). С. с. отличаются высокой электропроводностью, стойкостью к окислению, однако чувствительны к воздействию серы и ее соединений. Стойкость к сере повышают добавками магния, индия, кадмия, цинка и др. Из С. с. наиболее широко применение получили серебро-медные сплавы марок СрМ (табл.). Содержание меди в них 4÷50%. Увеличение содержания меди снижает  $t_{\text{пл}}$  плавления от 927 до 850° С, плотность — от 10,5 до 9,3 г/см<sup>3</sup>. Сплавы серебра с медью применяют для изготовления слаботочных контактов, ювелирных изделий, для чеканки монет и медалей. С. с., содержащие металлы платиновой группы, отличаются значительной коррозионной стойкостью. Особое место занимают малолегированные (до 1%) внутриокисленные С. с. с химически

активными металлами — магнием, алюминием, кадмием, литием, бериллием и др. Эти сплавы отличаются близкой к серебру электропроводностью, повышенной эрозионной стойкостью и большей (в 1,5—2 раза) мех. прочностью по сравнению с серебром. Из них наиболее широко распространены сплавы серебра с окисью кадмия. Изготавливают эти сплавы литыми, с последующим окислением на воздухе (или в кислороде) и спеканием серебряного порошка с окисью легирующего металла. Применяют их в качестве разрывных и скользящих электр. контактов в слаботочных и средненагруженных электр. цепях (коммутирующих устройствах, радиоаппаратуре, телефонных аппаратах и т. д.). Некоторые С. с. (марок ПСр) хорошо смачивают металлические поверхности, образуя легкоплавкие эвтектики и плотные паяные швы после затвердевания. Их используют в качестве высокопрочных и вакуум-плотных припоев. Содержание серебра в этих сплавах 15 ÷ 72%, их  $t_{\text{ра}}$  плавления 235 ÷ 780° С. Сплавы выпускают в виде полос и проволоки. В качестве леги-

Свойства серебра сплавов

Марка сплава	$D$ , г/см <sup>3</sup>	$t_{\text{пл}}$ , °С	$\sigma_B$ , кгс/мм <sup>2</sup>	$\rho$ , ом · мм <sup>2</sup> /м	$\delta$ , %
СрМ925	10,32	779	26	0,019	41
СрМ900	10,24	779	27	0,019	35
СрМ875	10,20	779	26	0,019	38
СрМ800	10,10	779	31	0,020	35
СрМ750	10,06	779	32	0,021	33
СрКд86-14	10,20	—	30	0,029	—
СрМН20-2	10,16	—	60 (нагартованный)	0,023	—
ПдСр40	11,46	1325	80—100	0,38—0,42	29—34
СрПд20	10,84	1070	55	0,10	—
СрПл12	11,23	1000	—	0,17	—
СрПд84,5—14,5	10,60	1060	48	0,15	35
ПСр70	9,80	755—730	—	0,042	—
ПСр45	9,10	725—660	—	0,097	—
ПСр25	8,70	775—745	—	0,069	—
ПСр12М	8,50	825—780	—	0,076	—
ПСр10	8,45	850—815	—	0,065	—
ПСр71	9,80	795—750	—	0,04	—
ПСр25ф	8,50	710—650	—	0,18	—
ПСр15	8,30	810—635	—	0,22	—

рующих элементов используют медь (16—30%), цинк (1—37%), фосфор (1—5%), кадмий (8—96%), олово (5,5—30%), свинец (63—97%), марганец (3—8,2%) и никель (0,3—2%). Хим. состав сплавов марок СрМ регламентирует ГОСТ 6836—54, сплавов марок ПСр—ГОСТ 8190—56. Лит.: Головин В. А., Ульянова Э. Х. Свойства благородных металлов и сплавов. (Справочник). М., 1964. В. П. Полякова.

**СЕРЕБРЕНИЕ** — нанесение на поверхность металлических и неметаллических изделий слоя *серебра*. Осуществляется химическим и гальваническим способами, катодным распылением и конденсацией паров металла в вакууме. В основе хим. способа, применяемого для С. стекла, лежит реакция восстановления серебра из серебристого раствора ( $\text{AgNO}_3$  — 4 г/л, 25%-ного раствора  $\text{NH}_4\text{OH}$  — 100—120 мл/л,  $\text{NaOH}$  — 4 г/л). Восстановителем служит раствор состава: сахара — 100 г/л, 10%-ного раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  — 10 мл/л, 5%-ного раствора йода — 6 мл/л. Перед С. поверхность изделий тщательно обезжиривают 5%-ным раствором  $\text{NaOH}$  и обрабатывают в 0,15%-ном растворе двухлористого олова (сенсibilизация с последующим промыванием). Затем изделия небольших размеров погружают в серебристый раствор или (реже) поливают им поверхность таких изделий. Для С. изделий больших размеров, осуществляемого на конвейерах, прибегают к пульверизации раствора. Толщина создавае-

мого покрытия 0,2—0,5 мкм. При гальваническом способе, применяемом для С. металлических изделий, используют в основном цианистые электролиты (табл.). Электроосаждение состоит в том, что под действием электр. поля ионы серебра в растворе, двигаясь к катоду, захватывают на нем электроны и, осаждаясь, превращаются в нейтральные атомы. Св-ва осажденных покрытий зависят от плотности тока, т-ры и интенсивности перемешивания раствора, скорости дрейфа анодов, формы и структуры электродов, содержания примесей. Адгезию наносимого серебра увеличивают очисткой и обезжириванием поверхности изделий, предварительным нанесением тонкого подслоя серебра в электролите с малым его содержанием и большим содержанием цианида при повышенной плотности тока. Микротвердость покрытий 90—110 кгс/мм<sup>2</sup>. Для получения блестящих серебряных покрытий в ванну добавляют сероуглерод или серосодержащие соединения. Толщина покрытий, получаемых электроосаждением, достигает нескольких миллиметров. С. катодным распылением применяют преим. в декоративных целях, реже — при изготовлении тонкопленочных схем. Скорость нанесения покрытий этим методом невелика — до 500 Å в минуту (при плотности тока 250—300 ма/см<sup>2</sup>). Для С. конденсацией паров серебро нагревают в вакууме ( $\sim 10^{-4}$  мм рт. ст.) до т-ры 1000—1400° С, используя тигли из молибдена или углерода.

Состав электролитов серебрения

Компонент	Электролит				
	на основе KCN, г/л	на основе NaCN, г/л	смешанный, г/л	скоростной (блестящий), г/л	скоростной (антифрикционный), г/л
Серебро	25—33	25—33	16—18	30—45	35—100
$\text{KCN}_{\text{своб}}$	39—45	—	—	85—115	45—150
$\text{K}_2\text{CO}_3$	39—90	—	—	20—90	15—75
$\text{KNO}_3$	—	—	115—150	100	100
$\text{NaCN}_{\text{своб}}$	—	30—38	22—25	—	—
$\text{Na}_2\text{CO}_3$	—	38—45	22	22	4—30
KOH	—	—	—	—	4—30

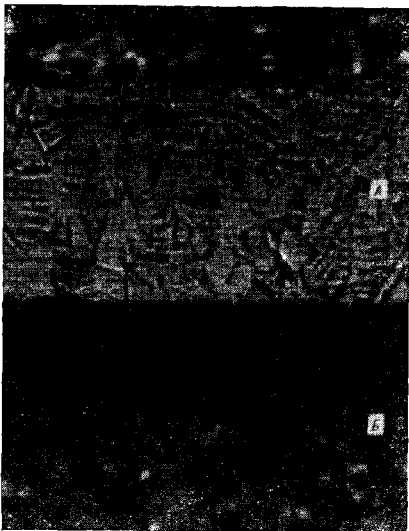
Испаряясь, серебро конденсируется на расположенных над тиглями изделиях. Структура и св-ва покрытий зависят от т-ры конденсации. Уменьшение микротвердости вакуумных серебряных покрытий от  $70 \text{ кгс/мм}^2$  (при т-ре конденсации  $100^\circ \text{C}$ ) до  $39 \text{ кгс/мм}^2$  (при  $600^\circ \text{C}$ ) обусловлено изменением микроструктуры конденсата. Ширина столбчатых кристаллитов увеличивается по мере роста т-ры поверхности, и при т-ре конденсации  $350^\circ \text{C}$  они постепенно переходят в равноосные кристаллиты, характерные для массивного отожженного материала (рис.). Толщина покрытия пропорциональна продолжительности процесса. С. наз. также покрытие изделий тонкими листами серебра, в процессе которого листы и находящиеся с ними в тесном контакте изделия нагревают до т-ры, близкой к т-ре плавления серебра, а затем совместно прокатывают. Из тонких (2—3 мм) серебряных листов штампуют различные изделия (см. также *Плакирование*). Серебряные покрытия не защищают электрохимически железо и сплавы на его основе от коррозии, поскольку потенциал серебра (+ 0,816 в) значительно электроположительнее потенциала железа. Поэтому серебро обычно

наносят на подслои меди или на изделия из медных сплавов. При осаждении серебра на хромоникелевую пержающую сталь предварительно осаждают подслои никеля, затем меди и лишь потом осаждают серебро. Осаждение серебра на алюминий начинают с контактного осаждения цинка, затем изделие подвергают *меднению* и *серебрению*. В пищевой пром-сти С. применяют для покрытия резервуаров, котлов, посуды, столовых приборов, в электро- и радиотехнической пром-сти — для изготовления проводов, контактов и др. В машиностроении применяют серебряные подшипники, отличающиеся хорошей *износостойкостью*. Отражательная способность серебряных покрытий используется при произ-ве прожекторов и фар. Для защиты от окисления и потускнения на серебряные покрытия наносят родий или бериллий, реже — эпоксидные лаки.

Лит.: Винокуров В. М. Химические методы серебрения зеркал. М., 1950; Лайнер В. И. Защитные покрытия металлов. М., 1974. И. Б. Афанасьев.

**СЕРЕБРО** (Argentum), Ag — хим. элемент I группы *периодической системы элементов*; ат. н. 47, ат. м. 107, 868. Белый металл. В большинстве соединений проявляет степень окисления +1, известны соединения со степенями окисления +2 и +3. Природный элемент состоит из стабильных изотопов  $^{107}\text{Ag}$  (51,35%) и  $^{109}\text{Ag}$  (48,65%). Получены радиоактивные изотопы  $^{110}\text{Ag}$  и  $^{105}\text{Ag}$  с периодами полураспада 270 и 40 дней, а также др. изотопы с атомными массами от 102 до 115. С. известно с глубокой древности. В Египте найдены изделия из С., относящиеся к 4-му тыс. до н. э. В Малой Азии за 3 тыс. лет до н. э. получали металлическое С. путём восстановления свинца из его сульфида. Содержание С. в земной коре  $1 \cdot 10^{-5}\%$ . Встречается иногда в виде самородков с примесью золота, висмута и сурьмы (см. *Серебро самородное*). Из минералов С. наиболее важны серебряный блеск  $\text{Ag}_2\text{S}$ , пираргидрит  $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ , прустит  $\text{Ag}_3\text{AsS}_3$  и роговое серебро  $\text{AgCl}$ . Кристаллическая решетка С. градиентированная кубическая с периодом  $a = 4,08624 \text{ \AA}$ . Плотность

Микроструктура серебряного покрытия (А) на медной поверхности (Б) (т-ра  $500^\circ \text{C}$ ),  $\times 450$ .



(при комнатной т-ре)  $10,5 \text{ г/см}^3$ ;  $t_{\text{пл}} 960,8^\circ \text{C}$ ;  $t_{\text{кип}} 2184^\circ \text{C}$ ; температурный коэфф. линейного расширения  $19,51 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$ ; удельная теплопроводность  $1,01 \text{ кал/см} \cdot \text{сек} \cdot \text{град}$ ; удельная теплоемкость  $0,057 \text{ кал/град}$ ; удельное электрическое сопротивление (т-ра  $20^\circ \text{C}$ )  $1,47 \cdot 10^{-6} \text{ ом} \cdot \text{см}$ . По сравнению с др. металлами С. обладает наиболее высокими удельной электропроводностью ( $62,97 \cdot 10^4 \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ ), теплопроводностью и отражательной способностью. В зависимости от вида мех. обработки сопротивление С. на разрыв  $10\text{--}15 \text{ кгс/мм}^2$  при удлинении  $48\%$ ;  $HB = 30$ . Твердость по шкале Мооса  $2,5\text{--}3$ . С. химически малоактивно. В сухом чистом воздухе не изменяется. Из окисных соединений известна закись  $\text{Ag}_2\text{O}$  — вещество темно-бурого цвета, обычно получаемое при действии щелочей на растворы солей серебра. С. растворяется в азотной и в горячей концентрированной серной к-тах. В соляной к-те практически нерастворимо вследствие образования на его поверхности трудно растворимой соли — хлорида серебра. Большинство солей С. плохо растворимы в воде. К числу хорошо растворимых соединений относятся  $\text{AgClO}_4$ ,  $\text{AgF}$  и  $\text{AgNO}_3$ . Наиболее ценен в практическом отношении нитрат  $\text{AgNO}_3$  — бесцветная (темнеющая на свету) соль, к-рая обычно служит исходным продуктом для получения большинства соединений серебра. Т-ра плавления нитрата  $208,5^\circ \text{C}$ , плотность  $4,35 \text{ г/см}^3$ . При т-ре  $20^\circ \text{C}$  растворимость его составляет  $215 \text{ г}$  на  $100 \text{ г}$  воды. При высоких т-рах с водородом, азотом и углеродом, а при низких т-рах с кислородом С. не реагирует. С галогенами образует галогениды. Практическое значение имеют нерастворимые в воде  $\text{AgCl}$ ,  $\text{AgBr}$  и  $\text{AgI}$ . Под действием света они распадаются с выделением металла. С серой С. образует сульфид  $\text{Ag}_2\text{S}$ , обусловливающий потемнение серебряных изделий. Характерная особенность С. — способность образовывать многочисленные комплексные соединения с аммиаком  $\text{NH}_3$ ,

ионами  $\text{CN}^-$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  и т. д. Большинство из получаемых при этом солей растворимы в воде. С. легко сплавляется с различными металлами. Оsn. часть получаемого С. является побочным продуктом произ-ва цветных металлов: меди, свинца, цинка и др. В процессе электрохимического рафинирования меди С. концентрируется в анодных шлаках, из к-рых его извлекают спец. обработкой. Выбор метода обработки зависит от состава шламов и местных условий. Обычно на конечной стадии технологического процесса осуществляется плавка на золотосеребряный сплав. Извлечение С. (а также золота) из черного олова свинца проводят вмешиванием в свинцовый расплав металлического цинка, к-рый образует труднорастворимые тугоплавкие соединения (напр.,  $\text{Ag}_2\text{Zn}_3$ , т-ра плавления  $665^\circ \text{C}$ ), всплывающие на поверхность и образующие т. н. серебристую пенку. От цинка эту пенку освобождают дистилляцией, а от свинца — окислительной плавкой (купельяцией). В итоге получают сплав Доре, содержащий до  $98\%$   $\text{Ag}$ , золото, а также примеси меди, свинца и др. металлов. Известны методы электролитического разделения свинцовосеребряных сплавов в водных растворах и в ионных расплавах. Золотосеребряные сплавы, получаемые на заводах цветной металлургии, поступают затем на аффинаж на спец. предприятия, где подвергаются гидроэлектролитическому рафинированию. С. легко поддается мех. обработке (штампуется, полируется, прокатывается), весьма пластично: из него можно выковать листы толщиной  $0,00025 \text{ мм}$ , изготовить фольгу, проволоку и др. изделия. С. используют гл. обр. в виде сплавов (см. Серебра сплавы). Оsn. потребители С. — фотография, электротехника, электроника, произ-во ювелирных изделий и металлических денег (начеканку монет во всех странах расходуются около  $15\%$  получаемого металла). С. применяют для изготовления автоклавов, для защиты от коррозии металлов, для серебрения зеркал, для стерилизации воды (что основывается на его бактерицидных св-вах), в зубо врачебном деле. Чистое С. используют для серебрения де-



гелей электровакуумных приборов (выводов, электродов, стекла), для контактов и припоев. С. находит применение в серебряно-цинковых аккумуляторах, используемых в реактивной авиации, в космических ракетах. Такие аккумуляторы в три—пять раз легче источников тока других типов и могут развивать кратковременную мощность до 1 кВт при объеме аппарата 1 л. В топливных элементах С. служит кислородным электродом, а также катализатором электродного процесса.

Лит.: Основы металлургии, т. 2, 5. М., 1962—68; Некрасов Б. В. Основы общей химии, т. 2. М., 1973.

О. Г. Зарубицкий.

**СЕРЕБРО САМОРОДНОЕ**, Ag — минерал класса самородных металлов. Разности: к юстеллит (до 10% Au), конгсбергит (до 5% Hg), бордозит (до 30,7% Hg), анимит (до 11% Sb), алларгентум (8—15% Sb), чилениит (до 5% Bi), медистое серебро (до 1% Cu), сурьмянистое серебро и др. Состав редко соответствует серебру. С. с. чаще всего содержит примеси золота и ртути, реже — примеси сурьмы, висмута, меди, мышьяка и платины. Структура координационная, сингония кубическая, вид симметрии гексоктаэдрический. Встречается в виде зерен, сплошных масс (до нескольких сотен килограммов), волосовидных, моховидных и проволочных форм, тонких пластин, листочков, *дендритов*, кристаллов и «вязаных» форм. На кристаллах наиболее распространены куб и октаэдр или комбинации этих форм. Обычно кристаллы сильно деформированы, вытянуты, изогнуты, скручены. Двойники по (111), параллельные сростки. Спайность отсутствует (см. *Спайность минералов*). Плотность 10,1—11,1 г/см<sup>3</sup>. Твердость 2,5—3. Цвет на свежем изломе серебристо-белый. На поверхности часто покрыто серым или черным налетом (см. *Цвет минералов*). Черта белая, блестящая. Блеск металлический (см. *Блеск минералов*). Излом крючковатый (см. *Излом минералов*). Непрозрачно. Наилучший проводник электричества. В отраженном свете в полированных шлифах ярко-белое с кремовым оттенком. Отражательная способность (в %): для зеленых лучей — 95,5, для желтых — 95, для

красных — 93. Показатель преломления для натрий-света 0,181. Коэфф. поглощения для натрий-света 20,3. Растворимо в азотной к-те. Весьма ковкое и тягучее, расплющивается в тончайшие листочки. В земной коре встречается реже, чем золото и медь. Известны эндогенные и экзогенные образования серебра. Встречается преим. в средне- и низкотемпературных гидротермальных месторождениях, а также в зоне вторичного обогащения и в зоне окисления сульфидных месторождений. Изредка отмечается в осадочных породах, содержащих углистое вещество (в медистых сланцах, песчаниках), и в россыпях. Обычными продуктами извлечения С. с. в зоне окисления являются его соединения с галогенами. Известны псевдоморфозы аргентита (Ag<sub>2</sub>S) по самородному серебру. В районах с сухим и жарким климатом С. с. нередко переходит в кераргирит (AgCl) и др. галогениды. С. с. получают из расплавов, а также из растворов солей серебра электролизом и действием осадителей: сульфата железа, органических веществ, меди, различных сульфидных минералов и др. Большого значения месторождения С. с. не имеют. Основную массу серебра (до 80%) добывают в качестве побочного продукта из свинцовоцинковых, богатых серебром золотых и медных месторождений. С. с. применяют гл. обр. в сплавах с медью для выделки серебряных изделий, монет и пр. Чистое серебро употребляют для филигранных работ, изготовления тиглей, для получения хим. соединений и др. См. также *Серебро*.

Лит.: Минералы СССР, т. 1. М.—Л., 1940; Бетехтин А. Г. Минералогия. М., 1950; Минералы. Справочник, т. 1. М., 1960; Лазаренко Е. К. Курс минералогии. М., 1971; Рамдор П. Рудные минералы и их сростания. Пер. с нем. М., 1962. А. А. Ясинская.

**СЕРЕБРЯНЫЙ ПОРОШОК** — мелкие частицы серебра различной формы. Содержит не менее 98—99% Ag, остальное — примеси; размер частиц порошка — от десятых долей микрометра до десятых долей миллиметра. Физ. св-ва определяются размером частиц, их формой, удельной поверхностью и состоянием кристал-

лической решетки частиц порошка; технологические — насыпной массой, текучестью порошка, его пластичностью и склонностью к образованию покрытий вследствие адгезии. Основ. способы получения С. п.: грануляция, или литье в воду; электролиз водных растворов серебра и восстановление его соединений органическими и неорганическими веществами. При получении С. п. способом грануляции струя расплавленного серебра разбивается на движущейся ленте транспортера и в виде капелек (или струек) попадает в воду. Иногда струю дробят, пропуская жидкий металл через металлическую сетку. Более мелкие частицы образуются на вращающихся дисках. Форма (близкая к сферической) и размер частиц при грануляции определяются величиной поверхностного натяжения расплавленного серебра, его вязкостью, содержанием в серебре примесей и параметрами распыления. При получении С. п. электролитическим способом в качестве анода и катода используют слитки серебра, в электролит вводят добавки поверхностно-активных веществ. Процесс электролиза осуществляют при низкой концентрации в электролите соли серебра, высокой плотности тока, пониженной т-ре электролита, следят за тем, чтобы электролит не перемешивался. Для обеспечения постоянства плотности тока осадок в процессе электролиза регулярно снимают. Форма образующихся частиц дендритная (см. Дендриты). Электролитический порошок выпускают марок ПС1 и ПС2 ( $\leq 0,02\%$  Cu;  $\leq 0,04\%$  Fe + Bi + Pb + Sb + Al;  $\leq 0,08\%$  H<sub>2</sub>O;  $\leq 0,001\%$  NO<sub>3</sub>;  $\leq 0,005\%$  SO<sub>4</sub>; остальное — серебро). По гранулометрическому составу остаток на сите 0056 (275 меш) порошка марки ПС1  $\leq 3,0\%$ , порошка марки ПС2 на сите 016 (120 меш)  $\leq 4,0\%$ . Предел текучести в условиях спекания (пористость брикетов около 35%) составляет: при т-ре 600°С — 18 ... 19, при т-ре 700°С — 11 ... 12 кс/см<sup>2</sup>. При использовании способа хим. восстановления существенное влияние на дисперсность порошка оказывают величина потенциала окислительно-

восстановительных системы (при вышениии отрицательного или снижении положительного значения этого потенциала размер частиц уменьшается), чистота исходных растворов и введение в них защитных коллоидных добавок (альбумина, казеина, декстрина или желатины). В раствор восстановителя с коллоидной добавкой вливают раствор азотнокислого серебра. Выпадающий в осадок порошок (чешуйчатой формы — в виде правильных шестигранников) отстаивают и фильтруют. Порошок, получаемый хим. восстановлением, подразделяют на сорта А (размер частиц  $2 \dots 3 \pm 0,5$  мкм) и Б ( $4 \dots 5 \pm 0,5$  мкм). Его объемная масса  $0,3 \dots 1$  г/см<sup>3</sup>, примеси (не более): 0,02% Fe и 0,1% H<sub>2</sub>O. Получаемый всеми способами порошок промывают водой и сушат. С. п. применяют для изготовления контактных материалов систем серебро — вольфрам, серебро — медь, серебро — никель и др., для исследовательских работ. С. п., получаемый хим. восстановлением, используют для нанесения защитно-декоративных покрытий адгезионным способом. Электролитический С. п. выпускают по ГОСТу 9724—61; С. п., получаемый хим. восстановлением, — по ТУ 6—09—2397—72.

Лит.: Бесидовский Е. Я., Эпик А. П., Юдина А. К. Исследование процесса химического восстановления для получения высокодисперсного серебряного порошка. «Порошковая металлургия», 1961, № 5; Смагунова Н. А., Бесидовский Е. Я., Юдина А. К. Получение высокодисперсных серебряных порошков из электролитов с добавками. «Порошковая металлургия», 1962, № 2; Федорченко И. М., Андреевский Р. А. Основы порошковой металлургии. К., 1963. Е. Я. Бесидовский.

**СЕРПЕНТИН** (франц. serpentinite, от лат. serpens — змея), Mg<sub>6</sub>(OH)<sub>8</sub> × [Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>] — минерал класса силикатов. В минералогии выделяют группу С., где обычно рассматривают антитигрит, хризотил и lizardит, состав к-рых соответствует ф-ле серпентина. Синоним: змеевик (русское назв. минерала). Разности: гарниерит — скрытокристаллич. никельсодержащий хризотил; серпентин алюминиевый (до 5,7% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>); ферросерпентин (до 1,5% FeO); серпентин цинковистый (цинкосерпентин); бастит — псевдоморфоза минералов группы С. по ромбическому широкс-

ну; хризотил — асбест — тонковолокнистые агрегаты (см. также *Асбест*). Хим. состав (%):  $MgO = 43,0$ ;  $SiO_2 = 44,1$ ;  $H_2O = 12,9-18,9$ . Примеси: никель, марганец, железо, алюминий, хром и др. Структура слоистая, сингония моноклинная. Для антигорита известна гексагональная политипная модификация (ортоантигорит), для хризотила — две ромбические (ортохризотил и пикрохризотил). Антигорит образует плотные агрегаты, состоящие из лейстовидных и чешуйчатых индивидов, хризотил — спутанно- и параллельноволокнистые агрегаты (хризотил-асбест), лизардит — плотные, часто скрытокристаллические агрегаты. Спайность совершенная по (001) и менее совершенная по (010), наблюдается только у крупнопластинчатых разновидностей антигорита (см. *Спайность минералов*). Плотность 2,5—2,7 г/см<sup>3</sup>. Твердость обычного серпентина 2,5—3,0, антигорита 3,5. Отщепляющиеся листочки ломкие. Цвет антигорита и лизардита серый, часто с синеватым оттенком, цвет хризотила зеленовато-желтый (см. *Цвет минералов*). Блеск стеклянный, жирный, восковой, у бастита — слабо-перламутровый (см. *Блеск минералов*). Оптические константы изменяются в зависимости от хим. состава: у лизар-

дита —  $n_g = 1,549 \div 1,568$ ;  $n_p = 1,543 \div 1,558$ ;  $n_g - n_p = 0,002 \div 0,008$ ; у антигорита —  $n_g = 1,567$ ;  $n_m = 1,565$ ;  $n_p = 1,556$ ;  $n_g - n_p = 0,011$ . Антигорит — оптически отрицательный, двухосный мин-ал,  $2V = 40 - 60^\circ$ ; лизардит — отрицательный, одноосный. С. плохие проводники тепла, электр. тока и звука. Характеризуются высокой *огнестойкостью*, обнаруживая магнитные св-ва. На их дифференциальных кривых нагревания отмечена эндотермическая остановка при т-ре около  $600^\circ C$  и небольшая экзотермическая остановка при т-ре около  $800^\circ C$ . С. образуются за счет ультраосновных и карбонатных пород при метасоматических процессах, при серпентинизации первичных минералов (*оливина, пироксена*) под действием гидротермальных растворов, содержащих кремниеслугу. С. получают действием на *магнезит* осажденной двуокиси кремния в среде углекислоты при т-ре  $375^\circ C$  и давлении 200 ат. Плотные красиво окрашенные разновидности С. используют как облицовочный подолочный камень, для изготовления различных изделий. Серпентинизированные дуниты идут на изготовление огнеупорного кирпича, могут использоваться при получении соединений магния. Из гарниерита получают никель.

Лит.: Ветехтин А. Г. Минералогия. М., 1950; Лазаренко Е. К. Курс минералогии. М., 1971. Н. И. Бучинская.

**СЕРЫЙ ЧУГУН** — чугун с серой поверхностью излома. Содержит, кроме железа, углерод (2,5—4,0%), кремний (1,0—4,0%), марганец (0,2—1,2%), фосфор (0,5—0,3%) и серу (0,03—0,15%). Легирующие элементы (напр., хром, никель, молибден, ванадий, титан, медь) препятствуют ферритизации металлической основы, структура к-рой во многом определяет св-ва чугуна (табл.).

Наиболее высокой твердостью и прочностью обладает легированный С. ч. с перлитной основой (см. *Перлит* в металловедении). Мех. и эксплуатационные св-ва С. ч. зависят также от формы и размеров *графита* *включений*, хим. состава. В С. ч. графит

Свойства серых чугунов

Марка чугуна	$\sigma_B$ $\sigma_{II}$		Стрела прогиба, мм, при расстоянии между опорами		НВ
	кгс/мм <sup>2</sup> , не менее		600 мм	300 мм	
СЧ00	—	—	—	—	—
СЧ12-28	12	28	6	2	143—229
СЧ15-32	15	32	8	2,5	163—229
СЧ18-36	18	36	8	2,5	170—229
СЧ21-40	21	40	9	3	170—229
СЧ24-44	24	44	9	3	170—241
СЧ28-48	28	48	9	3	170—241
СЧ32-52	32	52	9	3	187—255
СЧ36-56	36	56	9	3	197—269
СЧ40-60	40	60	10	3,5	207—269
СЧ44-64	44	64	10	3,5	229—289

пластинчатой формы, что и обуславливает серую поверхность излома. Для улучшения формы графита и устранения отбела (появления в структуре первичных и эвтектических карбидов) прибегают к модифицированию чугуна ферросилицием марки ФС-75. С. ч. с пластинчатым графитом отличается повышенной чувствительностью к толщине стенки отливки: с уменьшением скорости охлаждения и увеличением толщины стенки укрупняется зерно основы, понижаются прочность и твердость. Чугун не подчиняется закону Гука и ведет себя как неупругий материал. Из-за включений графита он нечувствителен к концентрации напряжений. Отверстия, углы, переходы, а также небольшие раковины, усадочная пористость и неметаллические включения незначительно влияют на его конструкционную прочность. Предел прочности С. ч. на сжатие примерно в два—четыре раза выше, чем на растяжение. Предел прочности на изгиб является сдвочной характеристикой С. ч. практически всех марок. Его рассчитывают по формуле

$$\sigma_{\text{и}} = \frac{8Pl}{\pi d^3}$$
, где  $P$  — разрушающая нагрузка;  $l$  — расстояние между опорами (для образцов диаметром  $d = 30$  мм оно обычно равно 300 мм). Отношение между пределом прочности на срез и пределом прочности на растяжение ориентировочно составляет  $0,75 \div 1,80$ . Ударная вязкость С. ч. (из-за пластинчатой формы графита) не превышает  $1 \text{ кгс} \cdot \text{м} / \text{см}^2$ , однако демпфирующая способность высока. Усталостная прочность С. ч. увеличивается с повышением предела прочности на растяжение. Концентрация напряжений снижает предел усталости, зависящий от металлической основы, хим. состава, формы и размеров пластинчатого графита. Чем выше марка и прочность, тем выше плотность чугуна. Так, при пределе прочности на растяжение 14; 20 и  $32 \text{ кгс} / \text{мм}^2$  плотность соответственно 6,8—7,1; 7,2—7,3 и 7,3—7,4  $\text{г} / \text{см}^3$ . С увеличением толщины стенки (вследствие повышения степени графитизации и укрупнения графита)

плотность С. ч. уменьшается. Температурный коэфф. линейного расширения чугуна возрастает с повышением  $t$ -ры: при  $t$ -ре  $20 \div 100^\circ \text{C}$  он составляет  $(10 \div 12) \cdot 10^{-6}$ , а при  $t$ -ре  $700^\circ \text{C}$  — около  $14 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$ . Теплоемкость С. ч. незначительно зависит от хим. состава и в интервале  $t$ -р  $0 \div 700^\circ \text{C}$  составляет  $0,122 \div 0,144 \text{ кал} / \text{град}$ . Коэфф. теплопроводности С. ч.  $0,12 \div 0,15 \text{ кал} / \text{см} \times \text{сек} \cdot \text{град}$ , удельное электрическое сопротивление  $45 \div 100 \text{ мом} \cdot \text{см}$ . С повышением содержания углерода и увеличением размера включений графита теплопроводность чугуна увеличивается. Однако укрупнение включений графита, а также повышение содержания кремния понижают электропроводность. Магнитные св-ва чугуна в значительной степени зависят от структуры металлической основы. С. ч. — один из самых распространенных конструктивных материалов. Из него изготовляют основания станков, станины, салазки, столы, шестерни, шкивы (СЧ15-32), корпусные детали средней прочности, трубы (СЧ18-36), станины долбежных станков, вертикальные стойки фрезерных, строгальных и расточных станков, поршневые кольца, головки, тормозные барабаны (СЧ21-40), кокильные формы, тьюбинги, ныхлопные трубы (СЧ24-44) и др. изделия. С. ч. применяют также в качестве магнитно-мягких материалов, для художественного литья. Марки и мех. св-ва С. ч. приведены в ГОСТе 1412—70.

Лит.: Гиршович Н. Г. Чугунное литье. Л.—М., 1949; Материалы в машиностроении. Справочник, т. 4. М., 1969. М. В. Воложенко.

**СИГМА-ФАЗА** [от греч.  $\sigma\iota\gamma\mu\alpha$  ( $\sigma\iota\gamma\mu\alpha$ ) — назв. восемнадцатой буквы алфавита] — фаза, представляющая собой интерметаллическое соединение переменного состава. Обнаружена в 1927. Кристаллическая решетка — тетрагональная, относится к пространственной группе  $D_{4h}^{14}$  —  $P4/mnm$ . Элементарная ячейка С.-ф. состоит из 30 атомов, расположенных в узлах, к-рые подразделяют на пять кристаллографически неравноценных групп соответственно с количеством узлов 2; 4; 8; 8 и 8 и координационными числами 12; 15; 14; 12 и 14. В узлах первой и четвер.

ной группы располагаются атомы меньшего размера, в узлах второй группы — атомы большего размера, а в узлах третьей и пятой групп — атомы и меньшего и большего размеров, что характерно для С.-ф. в системах железо — хром, железо — ванадий, никель — ванадий, кобальт — хром, марганец — молибден и железо — молибден. В некоторых системах (напр., железо — ванадий, железо — технеций, молибден — рений) концентрационная область существования С.-ф. составляет 20—25%. Положение этой области на *диаграмме состояния* для различных бинарных систем различно. С.-ф. образуется, как правило, переходными элементами, размеры атомов к-рых отличаются не более чем на 10%. Незначительное различие атомных размеров является, по-видимому, необходимым, но недостаточным условием для ее образования, поскольку есть системы (напр., никель — хром), удовлетворяющие этому критерию, но С.-ф. в них не образуется. С.-ф. обладает металлической проводимостью, высокой *твердостью*, хрупка. В технических сплавах она снижает вязкость. В сплавах железо — хром С.-ф. образуется в процессе длительного отжига при  $t$ -ре 475—600° С. В системах железо — хром и железо — ванадий С.-ф. с максимальным содержанием хрома или ванадия парамагнитна до  $t$ -ры 0 К. С увеличением содержания железа она становится ферромагнитной,  $t$ -ра Кюри ее резко повышается и составляет 75 К для  $Fe_{56}Cr_{43}$  и 267 К для  $Fe_{63}V_{37}$ .

Лит.: Юм-Розери В., Рейнор Г. В. Структура металлов и сплавов. Пер. с англ. М., 1959; Электронная структура переходных металлов и химия их сплавов. Пер. с англ. М., 1966. А. Г. Лесник.

**СИЕНИТ** [от греч. Σιήνη — Сиена (назв. древнеегипетского города Сун, ныне Асуан)] — изверженная полнокристаллическая, почти бескварцевая горная порода. Состоит из *щелочных полевых шпатов* и цветных минералов (менее 40%). Сиениты подразделяют на щелочноземельные и щелочные. Щелочноземельные С. ассоциируют с *гранодиоритами* либо с *габбро*, щелочные — со щелочными *гранитами* либо с *фельдшпатоидными* породами. С увеличением содержа-

ния *плагиоклаза* и повышением его основности щелочноземельные С. переходят через сиенитодиорит к *диориту* или через *монзонит* — к *габбро*. При увеличении содержания *фельдшпатов* (выше 10%) С. переходит в группу нефелиновых сиенитов. Разновидности С. выделяют по минер. составу: амфиболовые, пироксеновые, кварцевые и *фельдшпатоидные*. Известно более 100 разновидностей С., многим из них присвоены спец. названия: *плауенит* — кварцевый щелочноземельный С., *пуласкит* — щелочной С., *нордмаркит* — малокварцевый щелочной С. и др. Оsn. количество собственных назв. относится к группе нефелиновых сиенитов, объединяющей три серии: *ийолит-уртитовую*, *мельтейгит-ювитовую* и *сиенито-фойяитовую*; в них крайние члены представлены соответственно тремя разновидностями нефелиновых сиенитов (существенно нефелиновой, нефелино-полевошпатовой и преим. полевошпатовой). По особенностям химизма С. относятся к классу пород со средней насыщенностью кремнеземом, а некоторый избыток или недостаток его влечет за собой возникновение кварцевой либо нефелиновой разновидности. Возрастание избытка щелочи относительно алюминия ведет к усилению цветных св-в и замене обычных цветных минералов на щелочные; значительное преобладание калия над натрием — к формированию С. *лейцитового* типа. Физ. св-ва С.: *плотность* 2,63—2,90 г/см<sup>3</sup>; *коэфф. теплопроводности* ( $t$ -ра 0° С) (7,56—4,85) 10<sup>3</sup> кал/см·сек·град; *электрическое сопротивление* ( $t$ -ра 0° С) 27—62 ом·м. С., как глубинные породы, редко распространены самостоятельно. Щелочноземельные С. обычно связаны с *гранитами* либо представляют собой переходные разности между *гранитами* и *габбро*; щелочные С., как правило, представляют собой краевые фации нефелиновых сиенитов. С. используют гл. обр. как строительный материал, а некоторые лейкократовые разности — как сырье в керамической пром-сти. Разрабатываются методы извлечения алюминия из нефелиновых сиенитов.

Лит.: Лучицкий В. И. Петрография, т. 2. М.—Л., 1949; Заварицкий А. Н. Изверженные горные породы. М., 1961. И. Д. Царовский.

**СИЛАЛ** [от лат. Sil(ici)um — кремний и англ. al(loy) — сплав] — чугуны, легированный кремнием; вид *кремнистого чугуна*. Используется с начала 20 в. Отличается жаростойкостью и стойкостью к росту (см. *Рост чугуна*). Структура его металлической основы — ферритная (см. *Феррит*), количество перлита в ней не должно превышать 20%. Ферритная структура обуславливается наличием в чугуне кремния. Различают С. (табл.) с пластинчатой (марки ЖЧС-5,5) и шаровидной (марки ЖЧСШ-5,5) формами графита. С. с шаровидной формой графита получают *модифицированием* чугуна магнием. В нем может быть и графит пластинчатой формы (не более 15%). Для снятия внутренних напряжений С. с шаровидной формой графита подвергают *термической обработке*. Жаростойкость С. с пластинчатой формой графита (определенная по увеличению массы в граммах на 1 м<sup>2</sup> поверхности в час за 150 ч испытания при заданной т-ре) составляет 0,2 (т-ра 800°С), 10,0 (т-ра 900°С) и 20,0 (т-ра 1000°С), а С. с шаровидной формой графита соответственно 0,05; 0,20 и 1,0. Рост С. с пластинчатой и

шаровидной формами графита составляет при т-ре 800°С соответственно 0,4 и 0,1%, при т-ре 900°С — 0,5 и 0,2%, а при т-ре 1000°С — 1,0 и 0,7%. Из С. с пластинчатой формой графита изготавливают изделия, эксплуатируемые в воздухе, печных и генераторных газах при т-ре до 850°С (рекуператорные трубы, дроссельные клапаны, охлаждающие рамы и мартеновским печам, отражательные щитки для угольных топок). С. с шаровидной формой графита используют для изготовления изделий, эксплуатируемых при т-ре до 950°С (если кремния менее 5,5%) и 1000°С (если кремния более 5,5%). При отливке изделий сложной конфигурации учитывают повышенную склонность этого чугуна к образованию холодных трещин, возрастающую с увеличением содержания кремния. Хим. состав и марки С. приведены в ГОСТе 7769—63.

К. И. Ващенко.  
**СИЛИКАГЕЛЬ** [от лат. Silicium — кремний и gelo — застываю] — обезвоженный и прокаленный активный гель *деюкиси кремния*. В СССР производят С. мелкопористый (марок АСМ, КСМ, МСМ, ШСМ) и крупнопористый (марок АСК, КСК, МСК, ШСК). С. — хрупкий гель, не растворяющийся и не набухающий в воде и органических растворителях. Представляет собой полупрозрачные или меловидные зерна белого, желтоватого, синего или коричневого цвета. Ха-

#### Химический состав и свойства силалов

Марка силала	Содержание элементов, %					
	C	Si	Mn	Cr	P	S
ЖЧС-5,5	2,4—3,2	5,0—6,0	0,5—1,2	0,5—0,9	До 0,3	До 0,12
ЖЧСШ-5,5	2,5—3,2	5,0—6,0	До 0,7	До 0,2	До 0,2	До 0,03

Продолжение табл.

Марка силала	$\sigma_B$ , кгс/мм <sup>2</sup>					$\sigma_H$ , кгс/мм <sup>2</sup>	Стрела прогиба ( $l = 300$ мм), мм	НВ
	20°С	500°С	600°С	700°С	800°С			
ЖЧС-5,5	10	12	10	5	2	24	2,0	140—255
ЖЧСШ-5,5	22	45	39	12	4	—	—	228—320

Примечания: 1. Допускается небольшое количество никеля. 2. Предел прочности на изгиб, стрела прогиба и твердость даны при т-ре 20°С.

рактизуется высокоразвитой капиллярной структурой, поскольку его скелет состоит из мельчайших ( $\sim 100 \text{ \AA}$ ) частиц сферической формы. Структура С. зависит преим. от режима получения. Удельная поверхность  $10\text{--}1000 \text{ м}^2/\text{г}$ . С. — гидрофильный (полярный) сорбент. Получают его добавлением к раствору  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  раствора соляной или серной к-ты, а также гидролизом  $\text{SiF}_4$  и  $\text{SiCl}_4$ . После затвердевания образовавшейся смеси гель делят на куски, к-рые отмывают водой от соли и избытка к-ты, сушат, дробят, рассеивают по фракциям и прокаливают. Иногда вместо дробления готового продукта коллоидный раствор кремниевой к-ты пропускают каплями через горячее масло; в нем золь коагулирует (см. *Коагуляция*), образуя шарики С., которые промывают, сушат и прокаливают. С. применяют гл. обр. для поглощения водяных паров, добываясь остаточной влажности  $\sim 0,02$  мг воды на литр газа. С. остается прозрачным до тех пор, пока содержание воды в нем составляет 20%. Регенерируют С. длительным нагреванием при  $t\text{-ре } 150^\circ \text{С}$ , в процессе которого содержание воды снижается до 5%, а сорбционная способность сохраняется. Его нельзя применять для осушения газов, чувствительных к влаге (напр.,  $\text{HCl}$ ,  $\text{NH}_3$ ). С. используют также для улавливания ценных растворителей (спиртов, эфиров и др.), для обесцвечивания и очистки жиров, масел, бензина и керосина, как эффективный *катализаторов носитель*, для поглощения паров отравляющих и др. адсорбируемых веществ.

Лит.: Волцов С. И., Алесковский В. В. Силикагель, его строение и химические свойства. Л., 1963; Каталитические свойства веществ. Справочник. К., 1968.

Н. Д. Василега.

**СИЛИКАЛЬЦИТ** [от лат. *siles* (*silicis*) — кремнь и *calx* (*calcis*) — известняк] — известково-песчаный автоклавный строительный материал. Прочность С. на сжатие достигает  $1700 \text{ кгс/см}^2$  (объемная масса  $1900 \text{ кг/м}^3$ ), морозостойкость его превышает 100 циклов замораживания и оттаивания, а коррозионная стойкость выше, чем у цемента. С. получают совместным грубым помолом и смешиванием *известки и песка* в быстро-

ходном дезинтеграторе (с числом оборотов до 1500 в минуту), где прочное соединение зерен песка обеспечивается оптимально-минимальным слоем известки между ними (чем ближе друг к другу зерна, тем выше прочность монолита). Различают С. вибрированный, литой и пеносиликальцит. Вибрированный С. (наиболее плотный) изготавливают из смеси активностью  $10\text{--}11\%$ , к-рую вначале увлажняют (до 15%) в бетономешалке, а затем загружают в формы, размещающая их на вибростол. Частота колебаний стола 2800 в минуту, амплитуда до 2 мм, продолжительность обработки  $30\text{--}50 \text{ сек}$ . Смесь более тонкого помола, чем для вибрационного С., используют в произ-ве литого С. и пеносиликальцита. Ее активность  $4\text{--}6\%$ . Пенообразователем для пеносиликальцита служит клеякави-фольная эмульсия. Чтобы предотвратить *усадку*, в шихту добавляют тонкомолотую известь-кипелку. Прочность С. достигается обработкой в автоклаве (давление пара  $10\text{--}12 \text{ атм}$ ). Из С. изготавливают стеновые блоки, панели перекрытий, ступени, подоконные плиты, *черепицу* и др. Литой С. применяют также для изготовления цоколей, карнизов, внутренних перегородок и т. д.

Лит.: Х и н т И. К технологии производства известково-песчаных изделий. «Строительные материалы, изделия и конструкции», 1956, № 10; Б у т т Ю. М., Д у д е р о в Г. Н., М а т в е е в М. А. Общая технология силикатов. М., 1962; Н а г и б и н Г. В. Основы технологии строительных материалов. М., 1969.

Е. П. Мухачук.

**СИЛИКАТНЫЙ БЕТОН** — бетон на основе известково-кремнеземистого вяжущего. Цементирующим веществом в С. б. являются гидросиликаты кальция различной основности, образующиеся в результате физико-хим. взаимодействия извести, молотого песка и воды в условиях тепловой обработки насыщенным паром («запаривания») в автоклавах при  $t\text{-ре } 174,5\text{--}200^\circ \text{С}$ . В зависимости от вида заполнителя различают С. б. крупнозернистые, в к-рых используют крупный заполнитель в смеси с песком, и мелкозернистые — с заполнителем крупностью до 10 мм, преим. в виде песка. Наибольшее распространение

получили мелкозернистые бетоны. С. б. подразделяют также на плотные, или *тяжелые бетоны* с объемной массой более  $1800 \text{ кг/м}^3$ , *легкие бетоны* с объемной массой от 500 до  $1800 \text{ кг/м}^3$  и особо легкие — с объемной массой менее  $500 \text{ кг/м}^3$ . Кроме того, различают С. б. плотной и ячеистой структуры. В ячеистые бетоны, помимо вяжущего и воды, вводят добавки — поризаторы. В зависимости от метода поризации различают *пеносиликаты* и *газосиликаты*. Марки плотных С. б. — 100, 150, 200, 300 и 400. Повышая активность известково-кремнеземистого вяжущего и плотность бетона, можно получить С. б. марок 500, 600, 700, 800 и выше. Коэфф. размягчения силикатного мелкозернистого бетона 0,82—0,90. *Морозостойкость* мелкозернистых бетонов 50—100 циклов, а в отдельных случаях — более 200 циклов попеременного замораживания и оттаивания. Морозостойкость крупнозернистых бетонов марок 300—400 достигает 300 циклов. Призмечная прочность С. б. близка к кубиковой, относительная прочность на растяжение несколько выше, чем у *цементных бетонов*. Мелкозернистые С. б. обладают более низким, по сравнению с обычным тяжелым бетоном, начальным модулем упругости (120 000—250 000 против 280 000—380 000  $\text{кгс/см}^2$  у марок 200—400). Коэфф. *теплопроводности* в зависимости от объемной массы составляет 0,5—0,8  $\text{ккал/м} \cdot \text{ч} \cdot \text{град}$ . Известково-кремнеземистое вяжущее С. б. представляет собой тонкомолотую смесь извести и песка в соотношении 20—30 к 70—80. Тонкость помола вяжущего определяется остатком на сите 008 (не более 8—10%). В качестве известкового компонента вяжущего применяют известь-кипелку, известь негашеную молотую или известь гидратную. Содержание окиси магния в извести не должно превышать 5%. В С. б. можно использовать доломитовую или магнезиальную известь спец. обжига, содержащую до 20—30%  $\text{MgO}$ ; при этом количество извести в вяжущем увеличивается до 40—50%. Известь частично или полностью может быть заменена *нефели-*

*новым шламом*, а также золами *сланцев*. Перспективно применение известково-белитового вяжущего, полученного обжигом искусственных смесей определенного состава в интервале  $t$ -р  $1100$ — $1200^\circ \text{C}$ . В качестве кремнеземистого компонента вяжущего применяют кварцевые и полевошпательные пески, а также пылевидные золы от сгорания каменных углей. Минерал. заполнителями в С. б. служат обычные каменные мелко- и крупнозернистые материалы, к к-рым предъявляются те же требования, что и к заполнителям для обычных бетонов. Для приготовления легких бетонов можно применять все неорганические пористые заполнители. Вода для приготовления силикатного бетона должна отвечать тем же требованиям, что и вода для обычного тяжелого бетона.

Технология произ-ва изделий и конструкций из С. б. включает приготовление силикатобетонной смеси, формирование изделий и их тепловую обработку. Силикатобетонную смесь готовят по «гидратной» или «кипелочной» схеме. По «гидратной» схеме вяжущее готовят совместным помолем предварительно погашенной извести влажностью не более 2—3% и высушенного песка. Затем вяжущее перемешивают с заполнителем и водой в бетономешалках принудительного действия. Бетонная смесь сразу же идет на формирование, а отформованные изделия подвергаются автоклавной обработке. По «кипелочной» схеме осуществляют совместный помол извести-кипелки и песка карьерной влажности. В процессе помола происходит частичная *гидратация* извести. Для регулирования скорости гашения в мельницу вводят до 5% гипсового камня. Перемешивают бетонную смесь так же, как и по «гидратной схеме». Отформованные изделия выдерживают перед автоклавной обработкой в течение 2—3 ч. По видоизмененной «кипелочной» схеме вяжущее получают тем же способом, что и по обычной «кипелочной». В процессе приготовления силикатобетонной смеси в бетономешалку вводят замедлитель гашения СДБ в таком количестве, чтобы гидратация извести начиналась не в бетономешалке, а в момент силосования в спец. бункерах, где смесь выдержи-



вают до 3 ч. Перед формованием изделий частично схватившуюся смесь подвергают вторичному перемешиванию. По «кипелочным» схемам получают изделия более высокой прочности, используя гидратационное твердение извести и песок карьерной влажности; при этом уменьшается расход тепла во время автоклавной обработки. Недостатки «кипелочных» схем — повышенная водопотребность вяжущего, невозможность его длительного хранения и транспортирования, ухудшение санитарно-гигиенических условий, а также возможность необратимого разрушения структуры бетона из-за запоздалого гашения пережога (этот недостаток частично устранен в видоизмененной схеме). «Гидратная» схема полностью исключает опасность пережога; известково-кремнеземистое вяжущее, полученное по этой схеме, может храниться длительное время и транспортироваться на большие расстояния, не теряя активности. Недостатком схемы является необходимость предварительной гидратации извести и сушки песка, повышенный расход пара на гашение извести и нагревание изделий в автоклаве. Формуют изделия чаще всего методом вибрирования, но применяют и др. методы технологии сборного железобетона. Тепловую обработку ведут в автоклавах при избыточном давлении 8 ат. Прогрев изделий — в течение 1,5—3 ч, изотермическая выдержи-

ка — 8 ч, охлаждение — 2—3 ч. Чтобы повысить прочность и улучшить св-ва С. б., применяют добавки — электролиты, ускоряющие процесс образования гидросиликатов кальция ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  — в количестве 0,5—1%), а также активные тонкодисперсные добавки (трепел, опоку, горелые породы, иеппы, туфы, пемзу, шлаки топливные и металлургические — в количестве 3—30%), которые в процессе автоклавной обработки взаимодействуют с известью, вследствие чего увеличивается общее количество цементирующих веществ. Повышение давления в автоклаве с 8 до 16 ат, более тонкий помол вяжущего также способствуют повышению прочности бетона. С. б. применяют в гражданском и пром. строительстве. Из него изготовляют те же армированные и неармированные конструкции, что и из обычного железобетона (стенные блоки, панели, перемычки и т. п.). Стоимость материалов для С. б. в два раза ниже, чем для цементного бетона. Оsn. нормативные документы на С. б. — СНиП I-B. 3—62, ГОСТ 9757—61.

Лит.: В е д ь Е. И., Б а к л а н о в Г. М., Ж а р о в Е. Ф. Физико-химические основы технологии автоклавных строительных материалов. К., 1966; В и н о г р а д о в Б. Н. Сырье для производства автоклавных силикатных бетонов. М., 1966; В о р о б ь е в Х. С. Вяжущие материалы для автоклавных изделий. М., 1972; Технология изделий из силикатных бетонов. М., 1972. Е. А. Старчевская.

**СИЛИКАТНЫЙ КИРПИЧ** — кирпич на основе известково-кремнеземистого вяжущего. В пром. масштабе используется с конца 19 в. С. к. изготовляют полусухим прессованием на прессах под давлением 150—200 кгс/см<sup>2</sup> из жесткой смеси извести (7—10%, в пересчете на активную СаО) и кварцевого песка (90—93%) при влажности 6—7%. Для повышения прочности кирпича (табл.) в качестве вяжущего компонента применяют (вместо извести) тонкомолотые известково-кремнеземистые, известково-шлаковые, известково-золяные и цементно-кремнеземистые смеси. Различные добавки ускоряют автоклавное твердение или улучшают физико-технические св-ва кирпича. С. к.

Предел прочности силикатного кирпича

Марка кирпича	Предел прочности, кгс/см <sup>2</sup> , не менее			
	на сжатие		на изгиб	
	средний для пяти образцов	наименьший для отдельного образца	средний для пяти образцов	наименьший для отдельного образца
250	250	190	35	26
200	200	150	32	24
150	150	112	27	20
125	125	95	24	18
100	100	75	20	15
75	75	56	16	12

выпускают обыкновенный и лицевой одинарный размером  $250 \times 120 \times 65$  и модульный размером  $250 \times 120 \times 88$  мм. Модульный кирпич изготавливают только пустотелым массой не более 4,3 кг (в сухом состоянии). *Водопоглощение* лицевого С. к. не более 14%, обыкновенного 16%. В зависимости от *морозостойкости* лицевой кирпич подразделяют на марки Мрз50, Мрз35 и Мрз25, обыкновенный кирпич — Мрз15. Снижение прочности после испытаний на морозостойкость лицевого кирпича не более 20%, обыкновенного не более 25%. Объемная масса С. к. 1700—2000 кг/м<sup>3</sup>. Лицевой кирпич изготавливают либо неокрашенным, либо окрашенным в различные цвета введением в известково-кремнеземистую смесь минер. цветных щелочи и светостойких пигментов. Осн. операции произ-ва С. к.: приготовление сырьевой смеси (подготовка вяжущего, гашение в силосах или реакторах непрерывного действия, увлажнение); формование кирпича-сырца (прессование кирпича на револьверных прессах, съем кирпича-сырца с пресса и укладка его на вагонетки автоматами-укладчиками); автоклавная обработка («запаривание») под давлением 8—12 ат. Общая продолжительность автоклавной обработки С. к. — 10—12 ч, в т. ч. высушка пара в автоклав — 1—1,5 ч, изотермической выдержки при пост. давлении — 6—8 ч, сброса давления и остывания изделий в автоклаве — 1,5—2 ч. С. к. применяют в строительстве многоэтажных жилых, общественных и пром. зданий при возведении несущих стен паряду с *глиняным кирпичом*. Не рекомендуется применение С. к. для кладки фундаментов и цоколей зданий из-за пониженных *водостойкости* и стойкости к воздействию углекислых вод. Нельзя применять С. к. для кладки труб, печей и др. конструкций, подвергающихся длительному воздействию высоких т-р, поскольку при этом разлагаются гидросиликаты кальция, цементирующие зерна кварца в единый монолит. Техничко-экономическая эффективность произ-ва С. к. обуславливается использованием местного

сырья, снижением расхода топлива и меньшей, по сравнению с производством глиняного кирпича, трудоемкостью его изготовления. Нормативным документом на С. к. является ГОСТ 379—69.

*Лит.:* Мухина Т. Г. Производство силикатного кирпича. М., 1971; Холопова Л. И., Бумина И. Ю. Окрашивание автоклавных силикатных материалов. Л., 1971; Рекомендации по производству и применению цветного силикатного кирпича, получаемого методом объемного окрашивания. К., 1971; Троцко Т. Т., Барановский В. В. Цветной силикатный кирпич. К., 1977.

Е. А. Старческая, Т. Т. Троцко.

**СИЛИКАТЫ** (от лат. Silicium—кремний) — соединения химических элементов с кремнеземом, в которых кремний находится в высшей степени окисления. В зависимости от концентрации кремнезема ( $\text{SiO}_2$ ) различают орто-, пиро-, мета-, дисиликаты и др. простые С. Значительно более распространены сложные С., к-рые могут содержать несколько катионов, а также анионы ( $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$  и др.), конституционную и кристаллизационную воду. По характеру структурных мотивов, образуемых тетраэдрами  $[\text{SiO}_4]$ , являющимися осн. структурными элементами, в большинстве кристаллических С. различают С. с изолированными тетраэдрами, цепочечные, кольцевые, слоистые, каркасные и др. С. — самые распространенные соединения в коре и мантии Земли (более 82%), в лунных породах и каменных метеоритах. В изверженных породах наиболее распространены (около 85%) такие типы С.: *полевые шпаты* (каркасные С.), *фельдшпатоиды* (каркасные С.: лейцит, нефелин и др.), *оливин* (островной тип), *пироксен* и *амфиболы* (цепочечные С.) и *слюды* (слоистая структура). В метаморфических породах наиболее распространены цепочечные (пироксен и амфиболы) и слоистые (слюды, глинистые минералы и т. п.) силикаты. С., как правило, бесцветны. Наличие в них катионов  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$  приводит к зеленоватому окрашиванию, иногда — очень яркому (изумруд), а наличие катионов  $\text{Fe}^{3+}$   $\text{Cr}^{6+}$  и  $\text{Mn}^{3+}$  — к красным и коричневым тонам (напр., некоторые гранаты). Известно около 150 простых С. и более полторы тысячи сложных

(большей частью природных) минералов. С., не содержащие летучих компонентов, отличаются сравнительно высокими температурами плавления (или разложения) и поэтому используются для приготовления огнеупорных материалов. Наиболее высокая температура плавления у  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  (2130° С) и  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$  (2325° С). Синтетические С. кальция ( $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$ ,  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ) и некоторые их аналоги со стронцием и барием при затворении водой обладают вяжущими свойствами и являются главной составной частью портландцементного клинкера. Ортосиликат магнезия  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  (форстерит) в виде его твердого раствора с  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  (фаялитом) образуют широко распространенный минерал оливин (базальты, габбро, дуниты). Широко распространены в природе также метасиликаты диопсид ( $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ ) и энстатит ( $\text{MgSiO}_3$ ), образующие пироксены. Еще чаще встречаются полевые шпаты:  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$  (ортоклаз и др. модификации),  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  (альбит) и  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  (анортит) и их твердые растворы (плагиоклазы) и прорастания, содержащиеся в гранитах, пегматитах, некоторых базальтах и др. породах. При выветривании с воздействием влаги из полевых шпатов образуются глины, важнейшим минералом которых является каолинит. При затворении водой глины приобретают высокую пластичность и поэтому используются для изготовления различных керамических изделий. Металлургические шлаки состоят преим. из С. (ортосиликата кальция, фаялита, мелилитов и др.). Многие силикатные расплавы при охлаждении застывают, образуя стекла. Так называемое «нормальное» стекло имеет состав примерно  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot \text{X} \cdot 6\text{SiO}_2$ . В зависимости от назначения изготавливают калийное, свинцовое, боратное и др. стекла. Помимо стекла, не содержащих кристаллических фаз, приобрели значение силикатные материалы из стекол с начальной стадией кристаллизации — ситаллы (за рубежом их иногда называют пирокерамом). Получены ситаллы, содержащие окислы лития, магния, алюминия и кремния с нулевым коэфф. теплового расширения, используемые в приборостроении, напр. для создания зеркал гигантских телескопов. На основе стеклян-

ного волокна изготавливают негорючие стеклянные ткани, используемые для тепло- и электроизоляции. Из стекловолокна изготавливают также световоды, применяемые в технике, в медицинской практике (см. также *Оптические материалы*). Водные силикаты (цеолиты) послужили основой для создания адсорбентов и молекулярных сит материалов, проникаемых для молекул строго определенной величины. Силикатные материалы и изделия получают из естественных пород (напр., выпиливанием) и синтетически. Для синтеза С. чаще всего используют: спекание спрессованных смесей порошков; горячее прессование смесей порошков; гидротермальную обработку при высоких параметрах водяного пара; сплавление компонентов с последующим получением изделий отливкой, выдуванием (напр., стеклянных изделий), прокаткой (листовое стекло, ситаллы) или волочением (стекловолкно). Реже используют др. методы синтеза (газотранспортные реакции, реакции ионного обмена, соосаждения и т. п.). Среди С. наибольшее применение получили силикатные строительные материалы (керамические материалы, вяжущие материалы, шлакоситаллы, петрургические материалы, пенистые материалы, стекло и изделия из них), огнеупорные материалы (шамотные на основе глин, муллитовые, форстеритовые, цирконовые), техническая и бытовая керамика (включая фарфор и фаянс), цеолиты, поверхностно-активные добавки на основе монтмориллонитовых глин. Меньшее значение имеют синтетические С. для ювелирных работ.

Лит.: Китайгородский Н. И. Стекло и стекловарение. М., 1950; Ли Ф. М. Химия цемента и бетона. М., 1961; Бабускин В. И., Матвеев Г. М., Мchedлов-Петросян О. П. Термодинамика силикатов. М., 1972; Торопов Н. А. [и др.]. Диаграммы состояния силикатных систем, в. 1—3. Л., 1969—72; Химическая технология керамики и огнеупоров. М., 1972; Эйтель В. Физическая химия силикатов. Пер. с англ. М., 1962.

А. С. Бережной.

**СИЛИЦИДЫ** [от лат. *Silicium* — кремний и греч. *εἶδος* — вид, род] — соединения кремния с металлом. В свободном состоянии в природе не

встречаются. В зависимости от числа металлов, входящих в состав соединения, различают С. двойные ( $M_xSi_y$ ), тройные ( $M_x^I M_z^II Si_y$ ) и т. д. С. образуют большинство металлов Ia — VIIIA подгрупп периодической системы (исключая бериллий), а также медь. Содержание кремния в С. от 11,11 ( $Cu_8Si$ ) до 88,88 ат. % ( $CsSi_8$ ). Наиболее распространены С. следующих (и близких к ним) составов:  $M_3Si$ ,  $M_2Si$ ,  $M_5Si_3$ ,  $MSi$ ,  $M_2Si_3$  и  $MSi_2$ . Для них характерны *изоморфизм* (напр.,  $FeSi$ ,  $OsSi$ ,  $RhSi$ ) и *полиморфизм* (напр.,  $Ni_2Si$ ,  $Pt_3Si$ ,  $ZrSi$ ), некоторые С. (напр.,  $Fe_3Si$ ) склонны к образованию сверхструктур. Смешанный характер межатомного взаимодействия (и гетеродесмичность связей) обусловлен существенным различием электронной структуры и размеров (а также электроотрицательностей) атомов компонентов; по этой же причине составы С. весьма редко ( $Mg_2Si$ ,  $Ca_2Si$ ) соответствуют валентностям металла и кремния. С ростом содержания кремния кремний резко изменяется характер связей. Так, в ряду металлов Ia и IIa подгрупп наблюдается постепенный переход от металлической к ионно-ковалентной связи, а в С. переходных металлов — от металлической к гомеополярной. Наиболее полно разработана «структурная» классификация С., учитывающая координационные числа, конфигурации и взаимное расположение многогранников. Большая часть С. (свыше 80%) относится к трем (из 11) классам, характеризующимся координационными многогранниками в виде икосаэдров (координационное число 12), а также тетрагональных (координационное число  $8 + \dots$ ) и тригональных (координационное число  $6 + \dots$ ) призм с дополнительными атомами. Иногда выделяют структурные типы С. с изолированными атомами кремния (напр.,  $Cr_3Si$ ,  $Mn_3Si$ ), с изолированными парами атомов кремния ( $FeSi_{2,43}$ ,  $U_3Si_2$ ,  $Zr_5Si_4$  и др.), с цепочками атомов кремния ( $Cr_5Si_3$ ,  $W_5Si_3$ ,  $ZrSi_2$ ), со слоями атомов кремния ( $Mn_{11}Si_{19}$ ,  $USi_2$ ) и с кремний-каркасами ( $SrSi_2$ ,  $\alpha-ThSi_2$ ,  $OsSi_3$ ). Для С. переходных металлов более

типично окружение атомов одного сорта атомами другого (что обусловлено высокой энергией  $M-Si$ -взаимодействий). Физ. и хим. св-ва С. многообразны. Среди них есть сверхпроводники, проводники, полупроводники и изоляторы, а также атомно- и магнитоупрочненные фазы. Существенно различаются св-ва С., образуемых непереходными (с ионно-металлическими связями) и переходными (с ковалентно-металлическими связями) металлами. С. щелочных ( $M^I$ ) и щелочноземельных ( $M^{II}$ ) металлов изучены слабо. В системах  $M^I-Si$  образуется широкая гамма соединений (от  $M_2Si_5$  до  $MSi_8$ ), в к-рых с ростом содержания кремния усиливается влияние ионных ( $M^+Si^-$ ) и локализованных ( $Si-Si$ ) связей. Устойчивость таких С. растет с понижением содержания  $M^I$  и его первого потенциала ионизации; одновременно увеличивается и склонность к образованию богатых кремнием соединений ( $Li_{13}Si_7 \rightarrow NaSi_2 \rightarrow KSi_8 \rightarrow CsSi_8$ ). Литий образует наибольшее число (шесть) С., в то время как цезий только два. Все С. щелочных металлов весьма реакционноспособные соединения, легко и активно взаимодействующие с халькогенами и галогенами. В системах  $M^{II}-Si$  образуется относительно мало соединений (всего  $\sim 12$ ), содержащих от 33,3 до 66,6 ат. % Si. Они отличаются большой теплотой образования (достигающей 21 ккал/г-атом у  $CaSi$ ), к-рая отражает формирование прочных ионно-ковалентных  $M^{II}-Si$  связей. Большой интерес представляют соединения  $Mg_2Si$  и  $Ca_2Si$  — полупроводники с запрещенными зонами шириной соответственно 0,7 и 1,9 эв. Хотя С. щелочноземельных металлов устойчивее соединений щелочных металлов, они также легко разлагаются кислотами и щелочами и легко окисляются халькогенами. Переходные металлы (М) образуют С. с весьма большим разнообразием св-в. Для них характерен, в частности, широкий спектр электр. и магн. характеристик (полупроводники и сверхпроводники, диа-, пара-, ферро- и антиферромагнетики и т. д.). Все они отличаются *хрупкостью*, *твердостью*, металлическим блеском, мно-

и устойчивы в агрессивных средах. Из силицидов 3d- и 4d-переходных металлов можно выделить четыре группы соединений, по составу близких к  $M_3Si$ ,  $M_5Si_3$ ,  $MSi$  и  $MSi_2$ , многие из к-рых являются фазами переменного состава. Большинство фаз  $M_3Si$  имеют кубическую решетку со структурой  $A15$ , иногда ( $V_3Si$ ,  $Nb_3Si$ ) отличаются особо высокими сверхпроводящими параметрами. Так, у С. ванадия (область гомогенности от 20,5 до 25,5 ат. % Si) при  $x_{Si} = 0,25$  константы таковы:  $T_K = 17,1$  К,  $H_K = 235$  кэ (т-ра 0 К),  $I_K = 10^5$  а/см<sup>2</sup> ( $H = 0$ ). Другая его особенность — аномальное уменьшение упругих констант, ведущее к почти полной потере устойчивости решетки по мере приближения к т-ре *мартенситного превращения* ( $T_M = 20,5$  К). Особые св-ва  $V_3Si$  (как и  $Nb_3Si$ ,  $Nb_3Ge$ ,  $Nb_3Sn$ ) обусловлены наличием в электронном спектре высокого и узкого пика на кривой плотности электронных состояний, вблизи максимума которого располагается уровень Ферми. Вследствие этого все физ. характеристики  $V_3Si$  весьма существенно зависят от состава и т-ры; этим же объясняется, что др. изоэлектронные С. либо не являются сверхпроводниками ( $Cr_3Si$ ), либо отличаются низкими значениями  $T_K$  (1,24 К — у  $Mo_3Si$ , 1,20 К — у  $W_3Si$ ). Силициды  $Fe_3Si$  и  $Mn_3Si$  обладают кубической структурой типа  $DO_3$ . Первый из них — ферромагнетик ( $T_C = 823$  К) с относительно высокой *электропроводностью* (при т-ре 290 К равной  $2 \times 10^4$  ом<sup>-1</sup>см<sup>-1</sup>), быстро убывающей при повышении т-ры. Наличие атомов железа в неэквивалентных позициях приводит к различию их магн. моментов ( $\mu_I = 2,4$  мБ;  $\mu_{II} = 1,2$  мБ). Аналогичны особенности и силициды  $Mn_3Si$ , к-рый, однако, испытывает два превращения: антиферромагнитное (вблизи т-ры 22 К) и плохо изученное (при т-ре 900 К). Фазы  $M_5Si_3$  образуются многими металлами и чаще всего имеют гексагональную структуру типа  $D8_8$  или тетрагональную типа  $D8_m$ . Физ. их св-ва весьма разнообразны. Среди них встречаются паулевские (напр., силициды титана, ванадия, хрома) и кюри —

вейсовские (напр., силициды марганца, железа) парамагнетики, антиферромагнетики ( $Mn_5Si_3$ ;  $T_N = 66$  и 99 К) и ферромагнетики ( $Fe_5Si_3$ ;  $T_C = 357$  К). Это свидетельствует о сложности их электронного спектра, имеющего многополосную структуру, уровень Ферми в к-ром проходит через подполосу либо с не очень высокой плотностью состояний (металлы IVa — VIa подгрупп), либо с гигантской их плотностью ( $Mn_5Si_3$ ,  $Fe_5Si_3$ ). Фазы  $MSi$  обладают структурой преим. типов B20, B27 и B31. Подавляющее их число — парамагнетики, обладающие относительно высокой электропроводностью, убывающей с ростом т-ры. Лишь некоторые из них полупроводники ( $FeSi$ ,  $\Delta E = 0,05$  эв) и магнитноупорядоченные кристаллы ( $MnSi$ ,  $T_C = 29$  К;  $Co_{0,5}Fe_{0,5}Si$ ,  $T_C = 50$  К). Моносилициды отличаются, как правило, большой теплотой образования (5—18 ккал/г-атом) и высокой термической устойчивостью. В ряду моносилицидов 3d-переходных металлов с кубической структурой (B20) с увеличением атомного номера происходит изменение физ. св-в, наглядно отражающее особенности их электронного спектра. Соединения  $CrSi$  и  $MnSi$  — кюри — вейсовские парамагнетики, в электронной полосе к-рых уровень Ферми проходит в относительно узкой (0,2—0,3 эв) подполосе с высокой плотностью состояний; степень ее заполнения соответственно 0,50 и 0,75. В соединении  $FeSi$  завершается заполнение этой подполосы (емкостью 4 электрона). В соединении  $CoSi$  уровень Ферми проходит в следующей, более высокоэнергетической подполосе с меньшими значениями плотности состояний. Выше С. отличаются разнообразием состава, а также атомной и электронной структур, что обуславливает наличие среди них типично металлических соединений ( $FeSi_{2,43}$ ,  $CoSi_2$ ,  $Ni_{1,04}Si_{1,93}$ , ...) с электропроводностью  $10^3 \div 10^4$  ом<sup>-1</sup>см<sup>-1</sup>, малыми термоэдс (5 ÷ 20 мкв/град) и магнитной восприимчивостью ( $10^{-7}$ — $10^{-6}$  э.м.е./г), а также полупроводников ( $FeSi_2$ ,  $CrSi_2$ ,  $ReSi_2$ ) с узкими

запрещенными зонами ( $0,2 \div 0,1$  эв), с небольшой электропроводностью ( $10^{-3} \div 10^3$  ом $^{-1}$ см $^{-1}$ ) и значительными термоэдс ( $100-300$  мкв/град). Жидкие сплавы М—Si по своим св-вам существенно отличаются от идеальных растворов. Образование таких сплавов из расплавленных компонентов сопровождается большим сжатием и уменьшением энтальпии. Это обстоятельство, а также экстремальный характер изотерм теплоты образования, вязкости и др. характеристик свидетельствуют о микронеоднородности их строения и формировании кластеров с преим. связями между разнородными атомами. При этом высокие электропроводность и *поверхностная энергия* указывают на участие во взаимодействии не только локализованных, но и коллективизированных электронов. Об этом же свидетельствуют магн., гальваноманг. и оптические их характеристики. Редкоземельные металлы (R) образуют с кремнием С. разнообразного состава ( $R_5Si_3$ ,  $R_5Si_4$ ,  $RSi$ ,  $R_3Si_5$ ,  $RSi_2$ ), среди к-рых есть не только парамагнетики, но и магнитоупорядоченные соединения. В связи с этим большой интерес представляет ферромагн.  $R_5Si_4$ -соединения гадолиния, тербия, диспрозия, гольмия и эрбия с температурой Кюри, убывающей в этом ряду от 336 до 25 К, и близкими ( $8,15 \div 11,1$  мБ) магн. моментами на атом металла, а также антиферромагн. дисилициды гадолиния, тербия, диспрозия и гольмия с достаточно низкими температурой Нееля ( $17-27$  К) и электропроводностью ( $3000 \div 4000$  ом $^{-1}$ см $^{-1}$ ). С. редкоземельных металлов малоустойчивы в минер. к-тах и разлагаются ими с выделением водорода и сплавов. Методы получения С. разнообразны. Технические гетерофазные сплавы, содержащие  $10 \div 99\%$  Si, обычно получают углетермическим восстановлением в электр. (домениых) печах с использованием кварца (кварцита), руды (железной стружки) и коксика (древесного угля). Аналогично получают и однофазные соединения, используя чистые исходные реагенты. Малокремнистые сплавы

( $< 50$  ат.% Si) могут оказывать агрессивным углеродом. В связи с этим иногда прибегают к металлотермическому (магний, алюминий) восстановлению  $M_xO_y$  и  $SiO_2$ , после к-рого С. необходимо очищать от шлаков. Более чистые поликристаллические С. обычно готовят из чистых металлов и кремния сплавлением (в коррозионностойких тиглях, электродуговых печах или во взвешенном состоянии), высокотемпературным спеканием брикетов или горячим прессованием. Для получения не только чистых, но иногда и монокристаллических С. применяют газофазный синтез (с использованием галогенидов металлов и кремния), а также синтез из растворов (металл и кремний) в жидких металлах (цинке, меди). Этими методами выращивают лишь небольшие кристаллы (от 1 до  $10^3$  мм $^3$ ). Крупные монокристаллы С. (диаметром до 30 и высотой до 120 мм) обычно получают методом Чохральского. Осн. производитель С.— ферросплавная промышленность (*ферросилиций*, *силикохром*, *силикомарганец*, *силикокальций* и др.). С. используют в качестве *раскислителей* стали, легирующих добавок, при произ-ве безуглеродистых сплавов (*феррохрома*, *ферромарганца*), в различных силикотермических производствах. Они находят применение в самолетостроении, атомной, ракетной и космической технике гл. обл. в качестве жаростойких и жаропрочных материалов, а также *защитных покрытий*. Особое распространение получили композиции, содержащие  $MoSi_2$  (модифицированный хромом или ванадием) и высокоогнеупорные окислы. В электротехнике и радиоэлектронике С. используют в качестве антиэмиссионных и антидинаatronных ( $MSi_2$ ) покрытий, высокотемпературных полупроводниковых материалов ( $CrSi_2$ ,  $FeSi_2$ ,  $ReSi_2$ ), а также ветвей термогенераторов ( $CoSi$ ,  $MnSi$ ). Перспективно использование С. для аккумуляции тепла, а также в качестве резисторов.

Лит.: Самсонов Г. В. Силициды и их использование в технике. К., 1959; Шедровицкий Я. С. Высокремнистые ферросплавы. Свердловск, 1961; Гладышевский Е. И. Кристаллохимия силицидов и германидов. М., 1971; Гельц П. В., Сидоренко Ф. А. Силициды переходных металлов четвертого периода. М., 1971; Силицирование металлов и спла-

зов. Минск, 1972; Г у р и н В. Н. Методы получения монокристаллов тугоплавких соединений переходных металлов. «Известия АН СССР. Неорганические материалы», 1973, т. 9, № 8; Г о л ь д ш и д т Х. Дж. Сплавы внедрения, в. 1—2. Пер. с англ. М., 1971. П. В. Гельд.

**СИЛИЦИРОВАНИЕ** — термодиффузионное насыщение кремнием поверхности металлических и неметаллических изделий. Повышает коррозионную стойкость, жаростойкость, износостойкость и кислотостойкость материалов в агрессивных жидких и газовых средах. На стали силицидные покрытия жаростойки до т-ры 700—750° С, на тугоплавких металлах и сплавах — до т-ры 1700° С. С. осуществляют из твердой, газовой, паровой или жидкой фазы, применяя нагревы радиационный, высокочастотный (см. *Высокочастотный нагрев*), электронно-ионный и др. Насыщение из твердой фазы проводят гл. обр. в контейнерах, наполненных порошками элементарного кремния или его соединений (напр., ферросилиция, карбида кремния) либо смесью этих кремнийсодержащих порошков с относительно инертными порошками (окиси алюминия, пеношамота и др.), регулирующими содержание кремния в реакционном пространстве и предотвращающими спекание реакционной смеси и приваривание ее к насыщаемой поверхности. Иногда его осуществляют без контейнеров, нанося на поверхность изделия пасты, в состав которых входят кремнийсодержащие порошки и связующие вещества: гидролизированный этилсиликат, параксиллол или толуол с полистиролом и др. Если для насыщения используют радиационный нагрев, кремний диффундирует в поверхность изделия медленно (гл. обр. вследствие контакта с нею). При высокочастотном индукционном нагреве насыщение идет интенсивнее, поскольку поверхностный слой изделия быстро прогревается под воздействием тока высокой частоты. При насыщении из газовой фазы (из газообразных галогенидов кремния) диффузии кремния предшествуют реакции взаимодействия хим. соединений кремния с атомами насыщаемого металла на поверхности изделия и хим. реакции в объеме газовой фазы. Такое насыщение может быть контактным (в порошках) и неконтактным. При контактном насыщении газовая фаза

генерируется в непосредственной близости от поверхности изделия в процессе взаимодействия твердых фракций порошкообразного кремния с одним из газообразных галогенидов (HCl, HF, NH<sub>4</sub>Cl и др.). При неконтактном насыщении изделие находится только в газовой среде, содержащей галогенид кремния. Передача кремния через газовую фазу происходит вследствие реакций замещения, восстановления или термического разложения. Газофазовое насыщение отличается наибольшей скоростью процесса (кроме насыщения с высокочастотным индукционным нагревом). При парофазовом насыщении диффузия кремния происходит в результате соударений его молекул и атомов с поверхностным слоем, на к-ром они удерживаются (в «активных центрах») неуравновешенными силами притяжения. Насыщение из паровой фазы идет медленнее, чем из газовой, отличающейся образованием атомарного кремния. Насыщение кремнием из чистого порошка через паровую фазу активно идет только в вакууме ( $\sim 10^{-5}$  мм рт. ст.) при т-ре 1150—1350° С. При насыщении из жидкой фазы диффузия кремния происходит в результате взаимодействия жидкой фазы, содержащей кремний, или расплава его солей с насыщаемым материалом. Диффузии предшествуют реакции замещения. Для С. этим способом используют, напр., расплав, состоящий из BaCl<sub>2</sub> (50%) и NaCl (50%), в к-рый вводят 15—20% ферросилиция (содержащего 70% Si) с величиной частиц 0,3—0,6 мм. В таком расплаве при т-ре 1000° С в течение 2 ч на стали марки Ст.10 образуется слой глубиной 0,35 мм. Для электролитического С. применяют, напр., электролит, состоящий из трех частей Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> и 4,7 частей NaF. Процесс осуществляется при т-ре 1000—1150° С и плотности тока 0,3—0,6 а/см<sup>2</sup>. Режимы С. и состав насыщающей среды выбирают в соответствии с насыщаемым материалом. Так, С. железа, стали и сплавов на основе железа осуществляют чаще всего из порошков, в к-рых носителем кремния служит ферросилиций. Т-ра процесса

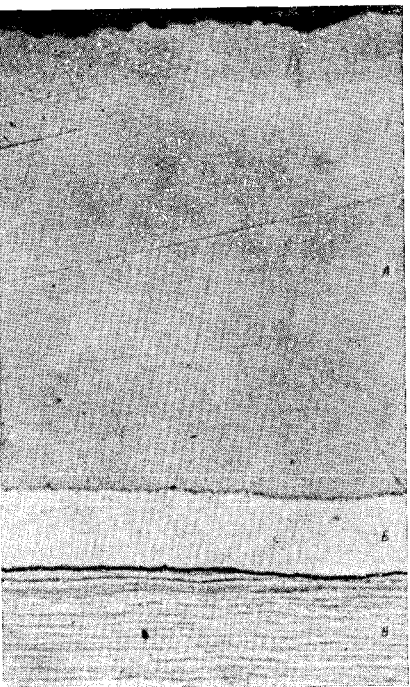
900—1000° С, но не выше 1200° С. С. тугоплавких металлов и сплавов на их основе проводят в чистом кремнии, поскольку наличие в реакционном пространстве других элементов приводит к «загрязнению» силицидных покрытий, что нередко снижает предел т-ры защиты и жаростойкости покрытия, а также ухудшает его св-ва. Иногда для повышения *твердости, прочности, термостойкости, жаростойкости* и др. св-в силицидов в реакционную смесь все же добавляют другой элемент, получая более сложное покрытие. В процессе С. масса и размеры изделий увеличиваются, поскольку диффузия кремния носит реакционный характер и, как правило, обуславливает образование на поверхности силицидных слоев — интерметаллидов соответствующих металлов. Так, при С. железа в поверхностной зоне покрытия образуется слой, соответствующий соединению  $\text{Fe}_3\text{Si}$  ( $\alpha'$ -фаза), содержащему до 13—15% Si. Распределение кремния по глубине такого слоя изменяется мало, а под этим слоем содержание кремния резко снижается, образуется зона *твердого раствора* кремния в альфа-железе. Структура верхней зоны обычно столбчатая, что связано с превращением *гамма-фазы* в *альфа-фазу*, происходящим при т-ре диффузионного процесса. В процессе С. тугоплавких металлов образуются покрытия, состоящие из соответствующих *силицидов*. Так, при насыщении молибдена верхний слой покрытия представляет собой дисилицид  $\text{MoSi}_2$ , а на границе с металлом-основой возникает фаза  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  (рис.). Силицидные покрытия хорошо сопротивляются истиранию, отличаются высокой твердостью: *микротвердость* дисилицида  $\text{MoSi}_2$  составляет 1150—1200  $\text{кгс/мм}^2$ , а фазы  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  — 1500—1700  $\text{кгс/мм}^2$ ; микротвердость фазы  $\text{Fe}_3\text{Si}$  на стали марки Ст.10 достигает 700—850  $\text{кгс/мм}^2$ . Однако С. снижает предел прочности стали на растяжение, особенно относительное удлинение и *ударную вязкость*. К тому же силицированные слои довольно хрупки, их с трудом обрабатывают резанием. Нанесение силицидных по-

крытия несложно, дает большой экономический эффект. С. применяют для обработки изделий, эксплуатируемых при высокой т-ре, в агрессивных средах, в условиях трения и др. (напр., гнезд клапанов, вкладышей подшипников, валиков распределительных устройств, роторов водяных насосов, рубашек цилиндров, трубопроводов, арматуры, трубок судовых двигателей). Силицидные покрытия на тугоплавких металлах используют в ракетной технике.

Лит.: Минкевич А. Н. Химико-термическая обработка металлов и сплавов. М., 1965; Сивакова Е. В. [и др.]. Механизм защитного действия силицидных покрытий на молибдене. В кн.: Высокотемпературные покрытия. М.—Л., 1967; Защитные покрытия на металлах, в. 7. К., 1973. Е. В. Сивакова, А. С. Строев.

**СИЛИЦИРОВАННЫЙ ГРАФИТ** — графит, пропитанный кремнием. Впервые получен в 50-х гг. 20 в. Жаростоек, жаропрочен, стоек в растворах кислот (кроме плавиковой и ортофосфорной), в расплавах ще-

Микроструктура силицидного покрытия на молибдене, нанесенного из газовой фазы: А — слой  $\text{MoSi}_2$ ; Б — слой  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$ ; В — молибден,  $\times 500$ .





лочно-галондных солей и цветных металлов, не окисляется на воздухе при нагреве до  $t$ -ры  $1250^{\circ}\text{C}$ . Теплопроводность и удельное электрическое сопротивление С. г. больше теплопроводности и удельного электро-сопротивления исходного графита. В С. г. сочетаются высокая износостойкость, обусловленная наличием твердой карбидной фазы, и удовлетворительные антифрикционные св-ва, связанные с наличием мягкого графита. Свойства С. г. (табл.) улучшают, напр., боросилицированием, пропитывая графит сплавами на основе кремния. Изделия из С. г. обрабатывают в основном алмазным инструментом. С. г. применяют для изготовления уплотнительных колец, подпятников, радиальных подшипников, металлопроводов, тиглей, летнейного припаса, защитных чехлов терморпар погружения и др. Изделия из С. г. выпускают в соответствии с ТУ 48—01—77—71.

Лит.: Карбид кремния. К., 1966; Свойства и применение антифрикционных самосмазывающихся материалов. М., 1970; Конструкционные материалы на основе графита. М., 1974. В. С. Дергунова.

**СИЛЛИМАНИТ** [по имени амер. ученого Б. Силлимана (B. Silliman)]  $\text{AlOAl}[\text{SiO}_4]$  — минерал класса *силикатов*. Хим. состав (%):  $\text{Al}_2\text{O}_3$  — 63,1;  $\text{SiO}_2$  — 36,9. Примеси: железо,

кальций, натрий. Структура цепочечная, сингония ромбическая, вид симметрии ромбодипирамидальный. Встречается в виде игольчатых кристаллов, плотных лучистых и волокнистых агрегатов, а также микроскопических волосовидных включений в др. минералах. Спайность по (010) хорошая (см. *Спайность минералов*). Плотность 3,25—3,27 г/см<sup>3</sup>. Твердость 6,5—7,5. Цвет обычно белый, реже — желтый, бурый, серо-зеленый, голубовато-зеленый (см. *Цвет минералов*). В шлифах бесцветный. Блеск стеклянный (см. *Блеск минералов*). В толстых шлифах окрашенные разности плеохроируют: по  $N_p$  — светло-бурый или светло-желтый, по  $N_m$  — бурый или зеленоватый, по  $N_g$  — темно-бурый или голубой. Двухосный, положительный;  $2V = 21$ — $30^{\circ}$ . Показатели преломления:  $n_g = 1,677$ — $1,652$ ;  $n_m = 1,658$ — $1,661$ ;  $n_p = 1,657$ — $1,660$ ;  $n_g - n_p = 0,020$ — $0,022$ . С. обычно встречается как минерал высокотемпературных фаций регионального метаморфизма глинистых пород. Образуется также в процессе контактово-метаморфических преобразований,

**Фазовый состав и свойства силицированного графита**

Марка графита	Фазовый состав, %			$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$\sigma_{\text{сж}}$ , кгс/см <sup>2</sup>	$\sigma_{\text{в}}$ , кгс/см <sup>2</sup>	$\sigma_{\text{н}}$ , кгс/см <sup>2</sup>
	SiC	Si	C				
СГ-М	32—45	5—9	63—46	2,25—2,40	1360—1600	300—400	700—900
СГ-Т	60—75	12—20	28—5	2,50—2,70	3000—3200	400—500	900—1000
СГ-П	—	—	—	2,40—2,60	4200—4500	600	1000—1200

Продолжение табл.

Марка графита	$\alpha_{\text{н}}$ , кгс·см см <sup>2</sup>	$E \cdot 10^5$ , кгс см <sup>2</sup>	$\lambda$ , ккал/м·ч·град		$\alpha \cdot 10^{-6}$ ( $t$ -ра 20+ ÷1000° C), град <sup>-1</sup>	$f$	HRA
			100° C	500° C			
СГ-М	2,80	0,97	120—175	90	4,6	0,05	40—55
СГ-Т	2,80	9,5	85—100	55	4,6	0,05	65—78
СГ-П	4,00	12,7	130—150	—	4,2	0,04	—

Примечание:  $f$  — коэффициент трения.

особенно на контакте богатых глиноземом осадочно-метаморфических и изверженных пород. Кроме того, известны находки С. в кварцевых жилах, *пегматитах* и во включениях в *базальте*. С. получают при высоких и средних т-рах из смеси *окиси алюминия* и окиси кремния с добавкой *буры* и окиси магния. В процессе *обжига* С. образуется *муллит*. Продукты переработки С. используют для изготовления огне- и кислотоустойчивых изделий. С. перспективен в произ-ве алюминия и *силумина*.

*Лит.*: Бетехтин А. Г. Курс минералогии. М., 1961; Поваренных А. С. Кристаллохимическая классификация минеральных видов. К., 1966; Лазаренко Е. К. Курс минералогии. М., 1971; Дир У. А., Хаун Р. А., Зусман Дж. Породообразующие минералы, т. 2. Пер. с англ. М., 1965. Б. И. Горюшников.

**СИЛУМИН** [от лат. Sil(ici)um — *кремний* и (Al)umin(ium) — *алюминий*] — двойной сплав алюминия с кремнием; один из *алюминия сплавов*. Разработан в начале 20 в. Кремний, не образующий с алюминием хим. соединений, находится в сплаве в виде первичных кристаллов и входит в состав двойной *эвтектики* (твердый раствор кремния в алюминии + кремний), содержащей 11,7% Si. Поскольку *растворимость* кремния в алюминии крайне незначительна и кремний не может способствовать *упрочнению* сплавов термической обработкой, двойные сплавы алюминий — кремний характеризуются низкими мех. св-вами. Упрочняют их комплексным легированием — введением меди, цинка и др. (табл.). Технологическими добавками марганца, бериллия, бора и т. п. улучшают структуру и св-ва отливок. Такие легированные сплавы на основе системы алюми-

ний — кремний также часто наз. *силуминами*. С. обладают высокой *жидкотекучестью*, малой линейной *усадкой*, пониженной склонностью к образованию горячих *трещин*. Сплавы очень чувствительны к примеси железа: чем меньше ее содержание, тем выше мех. св-ва. Различают С. доэвтектические и эвтектические (6—13% Si), нашедшие широкое применение, и С. заэвтектические (> 13% Si). У заэвтектических С. низкая *прочность* и *пластичность*, вследствие чего их применяют только там, где требуется низкий температурный коэфф. линейного расширения. С. изготавливают электротермическим способом и сплавлением алюминия с кремнием. Электротермический С. (с 12,5% Si) изготавливают фильтрацией из силикоалюминия (до 70% Al, 28% Si, 1—5% Fe), получаемого электротермическим восстановлением глинозема (окиси алюминия) и кремнезема (двуокиси кремния) углеродом. Сплавы, изготовленные с применением электротермического С., по свойствам не отличаются от алюминиевых сплавов, в к-рых использован С., полученный сплавлением алюминия с кремнием. Пластичность С. повышают *модифицированием*, способствующим измельчению кристаллической структуры. Модификатором эвтектического кремния в доэвтектических и эвтектических С. служат натрий. Для измельчения кристаллической структуры заэвтектических С. с большим содержанием первичного кремния обычно применяют красный фосфор. Натрий (0,05—0,08%) вводят в расплавленный металл из смеси галоидных солей натрия и калия, называемой модифицирующим флюсом. При соприкосновении модификатора с расплавом происходит выделение натрия:

#### Химический состав силуминов

Марка сплава	Содержание элементов, %							
	Al	Si	Примеси, не более					
			Fe	Mn	Ca	Ti	Cu	Zn
СИЛ-00	Основа	10—13	0,20	0,05	0,07	0,05	0,3	0,08
СИЛ-0	»	10—13	0,35	0,10	0,10	0,10	0,3	0,08
СИЛ-1	»	10—13	0,50	0,5	0,10	0,15	0,3	0,08
СИЛ-2	»	10—13	0,70	0,5	0,20	0,20	0,3	0,08

$Al + 3NaF \rightleftharpoons 3Na + AlF_3$ . Фосфор обычно вводят в расплавленный металл в виде *лигатуры* медь — фосфор (8—10% Р) или в виде флюса из красного фосфора (20%), фтортитана калия (10%) и хлористого калия (70%). Вследствие склонности к газовой пористости сплавы перед заливкой в формы рафинируют, используя универсальный флюс, обработку в вакууме или ультразвуком, продувку инертными газами. Оптимальные результаты дает вакуумирование с последующей фильтрацией через активный фильтр. Хим. состав С. регламентирует ГОСТ 1521—68.

*Лит.:* Вочвар А. А. Металловедение. М., 1956; Альтман М. Б. Металлургия литейных алюминиевых сплавов. М., 1972; Колобнев И. Ф., Крымов В. В., Мельникова А. В. Справочник литейщика. М., 1974. М. Б. Альтман.

**СИЛЬВИЙН** [от латинизированного имени (Sylvius) голл. врача и химика Ф. Боэ], KCl — минерал класса *галоридов*. Хим. состав (%): К — 52,44; Cl — 47,56. Примеси: бром, свинец, цезий, аммоний, уран, железо, барий, медь, таллий, марганец. Структура координационная, сингония кубическая, вид симметрии гексоктаэдрический. Образует зернисто-кристаллические массы; иногда встречается в гнездах и липзах в виде крупных кристаллов кубического, реже — октаэдрического габитуса. В прожилках обычно имеет волокнистое строение. Отмечаются выцветы С. на почве, степках горных выработок и среди продуктов вулканических возгонов. Спайность совершенная по (100) (см. *Спайность минералов*). Плотность 1,99 г/см<sup>3</sup>. Твердость 2,0. Хрупкий. Бесцветный и прозрачный; в зависимости от количества микровключений газа, *гематита* или *галита* цвет становится молочно-белым, голубым, красным, желтым (см. *Цвет минералов*). Блеск стеклянный (см. *Блеск минералов*). Излом неровный (см. *Излом минералов*). Гигроскопичен, легко растворяется в воде. Изотропный,  $n = 1,4904$ . Возникает в результате испарения природных вод, содержащих хлористый калий, в процессе перекристаллизации *карналлита* в соленосных отложениях и как продукт вулканической деятельности. Получают С. из водных растворов,

паров и расплавов. Из чистых кристаллов изготавливают призмы для спектрометров.

*Лит.:* В а л я ш к о М. Г. Геохимические закономерности формирования месторождений калийных солей. М., 1962; Минералы. Справочник, т. 2, в. 1. М., 1963; Л а з а р е н к о Е. К. Курс минералогии. М., 1971; И в а н о в А. А., В о р о н о в а М. Л. Галогенные формации. М., 1972; В и н ч е л л А. Н., В и н ч е л л Г. Оптическая минералогия. Пер. с англ. М., 1953; Б р э г г У., К л а р и н г б у л л Г. Кристаллическая структура минералов. Пер. с англ. М., 1967. О. И. Петриченко.

**СИНЕЛОМКОСТЬ** — снижение *пластичности* неупрочненной конструкционной стали при т-рах т. н. *си-пих цветов побежалости*. Обусловливается упрочнением *феррита* при т-рах порядка 300° С (статическое нагружение) и 400—500° С (динамическое нагружение, с изменением цвета на синевато-желтый). Одновременно со снижением пластических св-в возрастает *твердость* стали. Пластичность стали обусловлена наличием в кристаллической решетке *дислокаций*, обеспечивающих легкое скольжение одних микрообъемов кристаллов относительно других. Интенсивно взаимодействуя с дислокациями, содержащиеся в феррите атомы элементов внедрения (углерод и азот) образуют вокруг них т. н. атмосферы Коттрелла. Дислокации, окруженные атмосферами Коттрелла, теряют подвижность, закрепляются, в результате чего пластичность стали уменьшается. Дислокации, не закрепленные атомами внедрения или вырванные из атмосфер Коттрелла напряжением, приложенным к исследуемому образцу, обеспечивают пластическую деформацию стали при низких т-рах, поскольку при этих т-рах подвижность атомов углерода и азота относительно невелика и они не успевают заблокировать дислокации, задержавшиеся на некоторое время в процессе скольжения. Если т-ра повышается, скорость *диффузии* атомов внедрения резко возрастает и при т-рах С. оказывается достаточной для того, чтобы вокруг задержавшихся дислокаций могли образоваться атмосферы Коттрелла. В процессе дальнейшего повышения т-ры пластичность низкоуглеродистых сталей вновь возрастает, что обуслов-

лено рассасыванием скоплений атомов внедрения вокруг дислокаций и возможностью движения этих скоплений за дислокациями в процессе пластического деформирования. Изменение температурного интервала С. при изменении способа нагружения обусловлено зависимостью С. от соотношения скорости пластического деформирования и скорости диффузионного движения атомов, входящих в состав примесной «атмосферы». При статическом нагружении в области  $t$ -р выше  $300^\circ\text{C}$  атмосферы атомов внедрения успевают следовать за дислокациями, участвующими в пластическом течении стали. При ударном нагружении скорость движения дислокаций несколько превышает скорость движения атмосфер, к-рые начинают отставать от дислокаций, образуя вытянутые в направлении течения стали скопления примесных атомов. Это повышает *хрупкость* стали. С. уменьшают, вводя в сталь элементы, связывающие атомы внедрения в прочные соединения (*карбиды* или *нитриды*).

*Лит.:* Металловедение и термическая обработка. Справочник, т. 1. М., 1961; М а к Л и н Д. Механические свойства металлов. Пер. с англ. М., 1965; Ф р и д е л ь Ж. Дислокации. Пер. с англ. М., 1967.

М. В. Белоус.

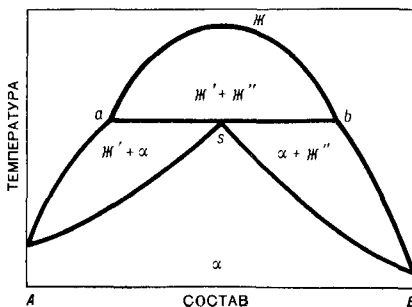
**СИНТЕКТИКА** (от греч. συντήνω — сплавляю, сливаю), с и н т е к т и ч е с к о е п р е в р а щ е н и е — реакция образования в двухкомпонентных системах твердой фазы из двух жидких. В ходе синтектической реакции жидкости  $J'_a$  и  $J''_b$  при отводе тепла взаимодействуют между собой, образуя твердую фазу  $\alpha_s$  (рис.). Если давление постоянно, эта обратимая реакция протекает изотермически и осуществляется в сплавах, составы к-рых на *диаграмме состояния* лежат в пределах синтектической горизонтали  $ab$ . Синтектической реакции при охлаждении предшествует распад однородной жидкости  $J'$  на две несмешивающиеся жидкости  $J'$  и  $J''$ . В процессе *кристаллизации* эти жидкости разделяются (из-за разной плотности) на два слоя. Образующаяся на границе слоев твердая фаза препятствует взаимодействию

жидкостей, вследствие чего их дальнейшая кристаллизация протекает, как правило, независимо друг от друга.

*Лит.:* Петров Д. А. Тройные системы. М., 1953; Райнз Ф. Диаграммы фазового равновесия в металлургии. Пер. с англ. М., 1960. А. К. Шурин.

**СИНТЕТИЧЕСКИЙ ЧУГУН** (греч. συνθετικός — связующий) — чугун, содержащий специально вводимые науглероживающие добавки. В отличие от доменного С. ч. получают сплавлением в индукционных электр. печах промышленной и утроенной частоты или в др. плавильных агрегатах сырья вторичных черных металлов (чугунной и стальной стружки, лома и т. п.) с науглероживающими добавками и различными *ферросплавами*. Чисто синтетическим наз. чугун, выплавленный из стальных отходов. *Науглероживание* С. ч. протекает относительно быстро вследствие интенсивного перемешивания жидкого металла с науглероживающими присадками. Диффузионный характер науглероживания обуславливает оптимальное насыщение металла углеродом. С. ч. (табл.) отличается высокими физико-мех., технологическими и литейными св-вами. Так, предел *прочности* на растяжение С. ч. значительно выше предела прочности на растяжение ваграночного чугуна (рис.). Он соответствует теоретически рассчитанной прочности по ф-ле  $\sigma_B = 102 - 82,5 S_9$ , где  $S_9$  — степень эвтектичности. Прочностные св-ва С. ч. определяются содержанием углерода: чем оно меньше, тем св-ва лучше. Предел прочности на растяжение чисто син-

Диаграмма состояния двухкомпонентной системы с синтектикой.



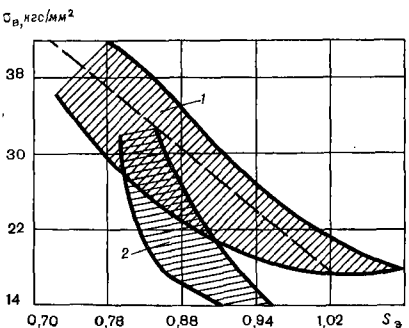
етического чугуна обычно на 1—1,5 кгс/мм<sup>2</sup> выше на каждый процент углерода, введенного в процессе электроиндукционной плавки, по сравнению с пределом прочности ваграночного чугуна того же состава. Влияние кремния на прочность С. ч. несколько меньше. Совместное влияние углерода и кремния определяется не только эвтектичностью или углеродным эквивалентом, но и соотношением между ними при одной и той же эвтектич-

# Химический состав синтетического чугуна

Марка чугуна	Содержание элементов, %				
	C	Si	Mn	S	P
				не более	
СЧ15-32	3,6—3,9	2,1—2,4	0,4—0,6	0,10	0,20
СЧ18-36	3,5—3,8	2,0—2,3	0,4—0,6	0,10	0,20
СЧ21-40	3,3—3,6	1,9—2,2	0,4—0,7	0,08	0,15
СЧ24-44	3,2—3,5	1,8—2,1	0,4—0,7	0,08	0,15
СЧ28-48	3,0—3,3	1,7—2,0	0,5—0,7	0,08	0,15
СЧ32-52	2,8—3,1	1,8—2,2	0,5—0,7	0,06	0,10
СЧ36-56	2,7—3,0	1,9—2,3	0,5—0,7	0,03	0,04
СЧ40-60	2,5—2,8	2,2—2,6	0,5—0,7	0,03	0,04

ности (наиболее благоприятно соотношение, близкое к единице). Марганец также повышает прочностные св-ва чугуна. Влияние серы и фосфора на св-ва С. ч. незначительно из-за низкой концентрации, поэтому спец. подшихтовки или металлургической обработки жидкого чугуна обычных марок не требуется. Мех. св-ва С. ч. существенно зависят от исходной шихты: чугуная стружка снижает

Зависимость предела прочности на растяжение синтетического (1) и ваграночного (2) чугуна от степени эвтектичности: штриховая линия — теоретически рассчитанная прочность.



прочность чугуна, а обрезь, напр., динамной стали повышает ее. С. ч. нередко обладает повышенными эксплуатационными св-вами. Так, *износостойкость* С. ч., выплавленного при оптимальном режиме, значительно выше износостойкости обычного чугуна. Микроструктура С. ч. зависит от качества шихты. Графит в чугунах, выплавленных из стальной стружки, представляет собой более изолированные включения, как правило, мало- и среднезавихренные. При повышенной скорости охлаждения появляется розеточный (Гр7) или даже междендритный графит (Гр9). В чугунах, выплавленных из чугуновой стружки, розеточный и междендритный графит встречаются значительно реже. Форма графита в таких чугунах — пластинчатая, среднезавихренная с малой степенью изолированности. Структура металлической основы С. ч., отличающаяся большей однородностью и дисперсностью по сравнению со структурой ваграночного чугуна, улучшается с понижением эвтектичности. Общее количество *перлита* в С. ч. (98—95%) изменяется незначительно, в чугунах с низкой эвтектичностью наблюдается *цементит* (небольшое количество), в чугунах с более высокой эвтектичностью встречаются следы *феррита*. С. ч. с низкой эвтектичностью обязательно модифицируют, чтобы избежать междендритной ориентации графитных включений, а в металлической основе — появления цементитной составляющей. В перегрузочных тигельных и канальных индукционных электр. печах получают С. ч. любого хим. состава с малым угаром элементов, подвергая жидкий сплав термовременной обработке, *рафинированию*, *модифицированию* и *легированию*. Технология выплавки С. ч. стабильна, легко управляема, поддается полной автоматизации. Индукционные печи промышленной и утроенной частоты дают возможность вести плавку при любом заданном содержании в сплаве углерода, кремния, марганца и др. элементов. Ферросплавы вводят в конце плавки, перед выпуском металла из печи. Возможность перегрева чугуна в печах

создает благоприятные условия для внепечной обработки жидкого металла различными присадками с высокой степенью усвоения. С. ч. служит исходным материалом для получения *высокопрочных чугунов* с шаровидным графитом введением комплексных (модифицирующих и легирующих) присадок. Высокопрочные чугуны на основе синтетического характеризуются стабильными и высокими физико-мех. св-вами. Благодаря стабильности св-в уменьшается расход металла, расширяются области использования изделий из этого чугуна. С. ч. применяют в металлургии в различных отраслях машиностроения (коленчатые валы, изложницы и прокатные валки, детали металло-режущих станков, арматура и др.).

Лит.: Шумихин В. С., Лузан П. П., Жельник М. В. Синтетический чугун. К., 1971; Лузан П. П. Стан научных разработок и перспективы изготовления вливки из синтетического чугуна. «Вісник АН УРСР», 1973, № 8. П. П. Лузан.

**СИТАЛЛОВЫЕ ПОКРЫТИЯ**, стеклокристаллические покрытия — покрытия из закристаллизованного стекла, наносимые на поверхность металлических изделий. Впервые разработаны в 50-х гг. 20 в. Защищают изделия от воздействия высоких т-р и *коррозии металлов*. С. п. классифицируют по типу стеклообразующих систем, в к-рых они получены (табл.). Наносят их кисточкой, окунанием или пульверизацией. Перед нанесением покрытий изделия подвергают *отжигу*, обезжириванию и пескоструйной обработке, в процессе к-рых удаляется окисный слой. Для получения С. п. применяют обычно два типа кристаллизующихся стекол, один из к-рых служит грунтовым покрытием, химически взаимодействующим с металлом и обеспечивающим хорошую *адгезию*, а второй создает наружный слой, стойкий к коррозии и прочно сцепляющийся с грунтовым покрытием. Грунтовое покрытие наносят на изделие в виде водной суспензии или шликера тонкоизмельченного стекла. Затем суспензию (шликер) нагревают, добиваясь расплавления частиц стекла и достаточной адгезии к металлу, в результате чего обра-

зуется стекловидное покрытие, содержащее кристаллов. Аналогично наносят наружный слой, после чего оба слоя спеч. термообработкой превращают в покрытие, содержащее несколько кристаллических фаз с общим количеством кристаллов от 20 до 50%. Физ. и хим. св-ва С. п. зависят от состава исходных стекол. Так, для получения покрытий литий-цинксилкатной системы шликер состава (%): фритты — 100, *бейтонта* — 2, окиси хрома —  $1 \div 30$ , молибденовой кислоты —  $0,1 \div 0,4$ , воды —  $40 \div 42$  наносят в два-три слоя на поверхность стали марки 1Х18Н9Т и обжигают при т-ре  $960-1000^\circ\text{C}$ . По эндо- и экзотермическим эффектам на кривых нагревания устанавливают т-ры, соответствующие появлению опалесценции, выделению кристаллических фаз и началу плавления (растворения) кристаллов, сопровождающемуся уменьшением степени гашения и спеканием зерен при т-ре, близкой к нижней т-ре *обжига*. Гладкий разлив происходит при т-ре ниже т-ры ликвидуса. Увеличение продолжительности выдержки до  $18-20$  ч приводит к снижению т-ры начала выделения кристаллов на  $50-70^\circ\text{C}$ . С. п. получают также смешиванием в различных пропорциях смеси закристаллизованного и незакристаллизованного стекла состава (%):  $\text{SiO}_2$  —  $55 \div 85$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  —  $2 \div 3,5$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$  —  $0 \div 15$ ,  $\text{MgO}$  —  $0 \div 30$ ,  $\text{ZnO}$  —  $0 \div 30$  с добавкой до 10%  $\text{Na}_2\text{O}$  или  $\text{K}_2\text{O}$  и красителей  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CoO}$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{MnO}$  и с последующей термообработкой. Чтобы получить такую смесь, из расплавленной стекломассы формируют узкие полоски, измельчают их в порошок, часть к-рого кристаллизуют и снова измельчают. После этого порошкообразный кристаллический материал смешивают с порошком незакристаллизованного стекла, добавляя органическую связку — амилацетат или спирт. Полученную сырьевую смесь наносят пульверизацией на защищаемую поверхность и подвергают обжигу. Степень *кристаллизации* регулируют изменением количественного соотношения между закристаллизованным и незакристаллизованным стеклами. Защитные С. п. на платиновой или хромель-алюмелевой проволоке получают

## Состав, свойства и области применения ситалловых покрытий

Стеклообразующая система	Фаза	Отличительное свойство	Область применения
$\text{Li}_2\text{O} - \text{ZnO} - \text{SiO}_2$ ( $\text{P}_2\text{O}_5$ , $\text{MoO}_3$ , $\text{WO}_3$ , Au, Ag, $\text{Cu}_2\text{O}$ , $\text{Na}_2\text{O}$ , $\text{K}_2\text{O}$ , $\text{MgO}$ , $\text{CaO}$ , $\text{BaO}$ , $\text{Al}_2\text{O}_3$ )	1; 2; 3	Высокие механическая прочность, химическая и абразивная стойкость, электросопротивление; коэффициент термического расширения (в интервале $t$ -р 20—300° C) $(40-180) \cdot 10^{-7} \text{ град}^{-1}$ ; температура начала деформации под нагрузкой 600—1000° C	Покрyтия для никелевых сталей и сплавов; турбодвигатели; электровакuumная техника; химическое машиностроение; промышленность цветных и редких металлов
$\text{Li}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ ( $\text{TiO}_2$ , $\text{MgO}$ , $\text{B}_2\text{O}_3$ )	4; 5; 1; 6	Высокие термостойкость (до $t$ -ры 430—550° C) и кислотостойкость	Покрyтия внутренних поверхностей труб, эксплуатируемых в агрессивных средах при $t$ -ре 200—300° C
$\text{Li}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{SiO}_2$ ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , $\text{B}_2\text{O}_3$ , $\text{K}_2\text{O}$ )	9; 3	Высокие кислото- и термостойкость, ударная прочность; коэффициент термического расширения (в интервале $t$ -р 20—300° C) $(96,2-183) \cdot 10^{-7} \text{ град}^{-1}$	Кислотостойкие покрyтия для химической аппаратуры
$\text{Li}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O} - \text{ZnO} - \text{SiO}_2 - \text{P}_2\text{O}_5$ ( $\text{MgO}$ , $\text{CaO}$ , $\text{PbO}$ , $\text{B}_2\text{O}_3$ , $\text{Al}_2\text{O}_3$ )	1; 2; 3	Минимальные коэффициент трения и интенсивность изнашивания покрyтия в паре с контртелом из литого износостойкого сплава; высокие кислото- и термостойкость	Для работы контртела из сталей марок 3X13 и 4X13 в паре с покрyтием при удельном давлении 3—7 кгс/см <sup>2</sup>
$\text{Li}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{O} - \text{CaF}_2 - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{P}_2\text{O}_5$	—	Повышенная механическая и термическая прочность; химическая стойкость	Защитные покрyтия для оборудования эксплуатируемого в агрессивных средах при повышенных температурах
$\text{Li}_2\text{O} - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{TiO}_2$	7; 8	Повышенные механические и термические характеристики; кислотостойкость	Кислотостойкие покрyтия для обычной эмалируемой стали
$\text{Li}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{TiO}_2 - \text{CeO}_2$	3; 7; 8; 10	Повышенные удельная прочность и сопротивление абразивному изнашиванию; высокая коррозионная стойкость	Защитные грунтовые и покровные покрyтия толщиной 1,27—1,52 мм, для литой стали — толщиной 1,27 мм
$\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 + (\text{Li}_2\text{O} + \text{Al}_2\text{O}_3)$ ( $\text{CaO}$ , $\text{B}_2\text{O}_3$ , $\text{Na}_2\text{O}$ , $\text{BaO}$ , F)	7; 8; 11; 12; 13	Высокие диэлектрические свойства; высокая термостойкость (до $t$ -ры 1000° C); коэффициент термического расширения (в интервале $t$ -р 20—800° C) $107 \cdot 10^{-7} \text{ град}^{-1}$	Соединение пайкой с различными металлами, сплавами, кварцем, фарфором и керамикой
$\text{PbO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ ( $\text{TiO}_2 + \text{ZrO}_2 + \text{P}_2\text{O}_5$ )	1; 16	Коэф. термического расширения (в интервале $t$ -р 25—800° C) $(40-70) \cdot 10^{-7} \text{ град}^{-1}$	Защитные покрyтия для тантала, вольфрама, молибдена и их сплавов

Стеклообразующая система	Фаза	Отличительное свойство	Область применения
$\text{BaO} - \text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$	14; 15	Высокая термостойкость (до т-ры $900^\circ\text{C}$ ); удовлетворительная адгезия к металлу при толщине покрытия $80-90 \text{ мкм}$	Защитные покрытия для стали
$\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ ( $\text{Li}_2\text{O}$ , $\text{CaO}$ , $\text{CuO}$ или $\text{SrO}$ )	1	Высокая термостойкость (до $1200^\circ\text{C}$ ); коэффициент термического расширения (в интервале т-р $80-300^\circ\text{C}$ ) $(150-250) \cdot 10^{-7} \text{ град}^{-1}$	Защитные покрытия для жетры леза и нержавеющей сталей
$\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO} - \text{TiO}_2$ ( $\text{K}_2\text{O}$ , $\text{B}_2\text{O}_3$ )	17; 18; 19; 5	Высокая термостойкость (до т-ры $950-1000^\circ\text{C}$ ) и коррозионная стойкость; стабильность фазового состава	Защитные покрытия для металлов
$\text{P}_2\text{O}_5 - \text{ZnO} - \text{BaO} - \text{MgO}$ ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{SiO}_2$ , $\text{B}_2\text{O}_3$ ) ( $\text{Pt}$ , $\text{ZrO}_2$ , $\text{Au}$ )	20	Температура размягчения $-830^\circ\text{C}$ ; коэффициент термического расширения (в интервале т-р $200-400^\circ\text{C}$ при толщине покрытия $0,005-0,05 \text{ мм}$ ) $(5-135) \cdot 10^{-7} \text{ град}^{-1}$	Гибкие жаростойкие покрытия для тонкой платиновой и хромель-алюмелевой проволоки или пластин

Примечание: 1 — альфа-кристобалит; 2 — тридимит; 3 — дисиликат лития; 4 — твердый раствор на основе высокотемпературного кварца; 5 — рутил; 6 — анатит; 7 — эвкрипит; 8 — бета-сподумен; 9 — альфа-кварц; 10 — алюмосиликат натрия; 11 — кордиерит; 12 — шпинель; 13 — форстерит; 14 —  $\text{Ba}_2\text{TiO}_4$ ; 15 —  $\text{Ba}_2\text{TiSiO}_6$ ; 16 — свинцовый полевой шпат; 17 — алюмотитанат магния; 18 — сапфирин; 19 — корунд; 20 — фосфаты цинка и бария.

нанесением на проволоку стекла ( $\text{P}_2\text{O}_5 - 40 \div 60$ ;  $\text{ZnO} - 0 \div 45$ ,  $\text{BaO} - 0 \div 50$ ,  $\text{MgO} - 0 \div 10$ ). Затем проволоку пропускают через вертикально расположенную трубчатую печь, где при т-ре  $750^\circ\text{C}$  в течение 2—4 мин происходит кристаллизация стекла с образованием ситаллового покрытия. Поверхностно-активные добавки ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$  и  $\text{K}_2\text{O}$ ) позволяют регулировать дисперсность кристаллов, соотношение кристаллических фаз, количество остаточной стекловидной фазы, расширять температурный интервал обжига и улучшать разлив покрытия. Важное значение имеет стабильность фазового состава, непостоянство к-рого приводит к выделению кристаллических фаз с сильно различающимися значениями коэфф. термического расширения. Применение С. п. вместо эмалей позволяет повышать рабочую т-ру эмалируемой стали с 260 до  $815-$

$980^\circ\text{C}$ . Возможно получение С. п., способных противостоять нагреву до т-ры  $1370^\circ\text{C}$  и выдерживать резкий перепад т-р, превышающий  $650^\circ\text{C}$ .

Лит.: Бережной А. И. Ситаллы и фотоситаллы. М., 1966; Певзнер Б. З., Аппен А. А., Антонова Е. А. Ситаллизированные покрытия с высоким коэффициентом термического расширения. В кн.: Жаростойкие и теплоустойчивые покрытия. Л., 1969; Хомутова М. И. [и др.]. Исследование жаростойких стеклокристаллических покрытий. В кн.: Силикаты. М., 1969. А. И. Бережной.

**СИТАЛЛЫ**, стеклокристаллические материалы — поликристаллические материалы, получаемые регулируемой кристаллизацией стекла. В пром. масштабах используются с начала 60-х гг. 20 в. Отличаются тонкокристаллической микроструктурой, состоящей из кристаллов (размером менее  $1 \text{ мкм}$ ) и остаточной стекловидной фазы, содержание к-рой, как правило, менее 50% по объему. Различают С. литые



ые (сподуменовые, эвкриптитовые, фотоситаллы); магниевые (кордиеритовые); кальциево-, цинково-, кадмиево-, бариево-, свинцово-, марганцево-, железо- и кобальтовоалюмосиликатные; литийцинксилкатные; литиевоалюмогерманатные; цезиевоалюмосиликатные; алюмосиликатные; бариевокальциевоалюминатные; ниобийсодержащие; борносвинцово-бариевые; цинкборосиликатные; висмутборнобариевые; лантаноалюмосиликатные; вольфрамоалюмосиликатные; свинцовоцинкборосиликатные (или ситаллоцементы); железо-, свинцово- и марганцевосиликатные (ферромагнитные); кальциевоалюмофосфатные; фосфоалюмоборосиликатные; кадмиевоиндиевые; слюдоситаллы; пироксеновые ситаллы; петроситаллы; шлакоситаллы; цветные ситаллы; пеноситаллы. Литиевые С. ( $\text{Li}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ ) с низким и средним коэфф. термического расширения отличаются высокой термостойкостью, оптической прозрачностью, способностью к избирательному растворению в плавиковой к-те. Магниевые С. ( $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ ) обладают низким коэфф. термического расширения, высокой термостойкостью, оптической и радиопрозрачностью. Кальциево-, цинково-, кадмиево-, бариево-, свинцово-, марганцево-, железо- и кобальтовоалюмосиликатные С. ( $\text{RO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ , где R — кальций, цинк, кадмий, барий, свинец, марганец, железо или кобальт) характеризуются низкими диэлектрическими потерями, высокой диэлектр. постоянной, значительной мех. прочностью, термостойкостью и прозрачностью для видимого и инфракрасного излучения. Литийцинксилкатные С. ( $\text{Li}_2\text{O} - \text{ZnO} - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{P}_2\text{O}_5$ ) прозрачны или обнаруживают темно-красную флуоресценцию при освещении видимым светом, термостойки. Литиевоалюмогерманатные С. ( $\text{Li}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{GeO}_2 - \text{TiO}_2$ ) термостойки и прозрачны для инфракрасного излучения. Цезиевоалюмосиликатные С. ( $\text{Cs}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ ) полупрозрачны, жаростойки, сохраняют стабильность размеров изделий до т-ры  $1250-1550^\circ\text{C}$  и инертны к расплавленному металлу. Алюмосиликатные С. ( $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ )

характеризуются высокой термостойкостью и т-рой размягчения выше  $1400^\circ\text{C}$ . Бариевокальциевоалюминатные С. ( $\text{BaO} - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ ) отличаются высоким электрическим сопротивлением, стойкостью в парах щелочных металлов, огнеупорностью и прозрачностью для видимого инфракрасного излучения. Ниобийсодержащие С. ( $\text{R}_2\text{O} - \text{RE}_2\text{O}_3 - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{GF}$ , где  $\text{R}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  или  $\text{Rb}_2\text{O}$ ;  $\text{RE}_2\text{O}_3$  — окись лантана, неодима, самария, европия, гадолиния, тербия, диспрозия, гольмия, эрбия, тулия, иттербия, скандия, иттрия, индия или висмута;  $\text{GF} - \text{SiO}_2$ ,  $\text{GeO}_2$  или  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) прозрачны, с высокими диэлектр. св-вами и высоким показателем преломления, высокой диэлектр. постоянной и низкой Кюри точкой. Борносвинцово-бариевые С. ( $\text{PbO} - \text{BaO} - \text{TiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3$ ) характеризуются высокой диэлектр. постоянной. Цинкборосиликатные С. ( $\text{ZnO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ ) отличаются высоким электр. сопротивлением и большой мех. прочностью. Висмутборнобариевые С. ( $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{BaO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$ ) обладают высокой диэлектр. постоянной и пьезоэффектом. Лантаноалюмосиликатные С. ( $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{La}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$ ) характеризуются повышенной диэлектр. постоянной и низкими диэлектр. потерями. Вольфрамоалюмосиликатные С. ( $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{WO}_2$ ) относятся к фотохромным, быстро темнеют под действием ультрафиолетовых лучей и обесцвечиваются после прекращения облучения. Свинцовоцинкборосиликатные С. ( $\text{PbO} - \text{ZnO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ ) отличаются низкой т-рой плавления и размягчения, образуя надежные спаи с металлом. У железо-, свинцово- и марганцевосиликатных С. ( $\text{PbO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ ;  $\text{MnO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ ) высокая магнитная восприимчивость и низкое электр. сопротивление. Кальциевоалюмофосфатные С. ( $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{SiO}_2$ ) отличаются большой и просвечиваемостью, по внешнему виду подобны китайскому фарфору. Фосфоалюмоборосиликатные С. ( $\text{P}_2\text{O}_5 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ ) характеризуются низкой т-рой плавления

и размягчения ( $340-610^{\circ}\text{C}$ ), повышенной прочностью спая. Кадмиевоиндиевые С. ( $\text{CdO} - \text{In}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ ) поглощают тепловые нейтроны, стойки к радиации. Слюдоситаллы ( $2\text{KF} \cdot \text{MgFe}_2 - \text{MgO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ ) отличаются высокими электр. св-вами, легко поддаются мех. обработке. У пироксеновых С. ( $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ ) хорошие мех., хим. и электр. св-ва. Петроситаллы (на основе габбро-поритовых, базальтовых и др. горных пород) характеризуются высоким сопротивлением истиранию (см. *Истираемость*) и кислотостойкостью. Шлакоситаллы

( $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ ) обладают высокой износостойкостью, кислотостойкостью и целочисленностью (см. также *Шлакоситаллы*). Цветные С. ( $\text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  с  $\text{RO} \times \text{TiO}_2$ , где R — железо, цинк, магний, кадмий, марганец, кобальт, никель или хром) — белого, зеленого, светло-салатного, голубого, серого, коричневого, медного, оливкового или желтого цвета. Пеноситаллы ( $\text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{MgO} - \text{MnO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SO}_3$  с добавками сажки, угля, соды) отличаются наличием пор (от 0,63 до 10 мм), небольшой плотностью, хорошими теплоизоляционными св-вами. С. подразде-

ляют также на технические литые (СТЛ), технические магнито- и борно-винтовые (СТБ) (табл. 1, 2). Для получения изделий из С. используют преим. стекольную и керамическую технологию, реже — хим. способ. Стекольная технология заключается в формировании (прессованием, выдуванием, прокаткой, центробежным литьем) изделий из высоковязкого расплава стекла, их *отжиге* и последующей термообработке для осуществления регулируемой кристаллизации, обеспечивающей получение микроструктурной структуры и придающей специфические св-ва. По керамической технологии из расплава стекла вначале получают гранулят, к-рый измельчают и сушат, после чего в него добавляют термопластическую связку и из образовавшейся массы прессованием или шликерным литьем формируют изделия. Затем их спекают при высокой т-ре с одновременной кристаллизацией. По хим. способу минуя стадию варки стекла, используют вместо этого реакции гидролиза и конденсации металлоорганических соединений элементов, составляющих стекло, при т-ре ниже т-ры плавления стекольной шихты. Прибегая к этому способу, сначала гидролизуют алкогولات кремния, к-рый, реагируя затем с алкогولاتом металла и водой, дает

Таблица 1. Механические свойства ситаллов

Марка ситалла	$\sigma_{\text{н}}$ кгс/мм <sup>2</sup>	$\sigma_{\text{сж}}$ кгс/мм <sup>2</sup>	$E \cdot 10^{-3}$ кгс/мм <sup>2</sup>	Коефф- циент Пуассона	$H$ , кгс/мм <sup>2</sup>	Совшлиф- ываемость
СТЛ-1	10,1	68,1	8,1	0,26	744	1,3
СТЛ-2	11,6	79,9	9	0,29	765	1,4
СТЛ-3	10	65,2	8,2	0,28	725	1,1
СТЛ-4	11,5	69	8,5	0,29	690	1,3
СТЛ-5	10,9	95	7,3	0,29	836	1,68
СТЛ-6	12,5	60	7,2	0,25	870	1,2
СТЛ-7	11,6	80,6	7,2	0,27	830	1,4
СТЛ-8	10	45,5	7,7	0,23	—	—
СТЛ-9	13,9	73,4	8,1	0,23	—	—
СТЛ-10	22,5	100	8,5	0,2	627	4,3
СТМ-1	17,9	45,3	13,2	0,34	967	6
СТМ-2	13,9	90,5	9,9	0,25	705	2,6
СТМ-3	—	103,5	9,87	0,27	790	3,4
СТБ-1	10,7	87,8	6,7	0,27	599	2
СТБ-2	13,5	40,7	6,7	0,25	583	—
Стекло 13в	9,6	66,6	8,5	0,26	643	—

Примечание: Мех. св-ва стекла 13в приведены для сравнения.

Таблица 2. Физико-химические свойства ситаллов

Марка ситалла	$D, \text{г/см}^3$	$c, \text{ккал/кг} \cdot \text{град}$	$\lambda, \text{ккал/м} \cdot \text{ч} \cdot \text{град}$	Температуро- проводность $\times 10^8$ , $\text{м}^2/\text{ч}$	Термостой- кость, $^{\circ}\text{C}$	Жаропрочность под нагруз- кой, $^{\circ}\text{C}$	Температура те- кучести, $^{\circ}\text{C}$	$\varepsilon$ (температу- ра $25^{\circ}\text{C}$ )	
								Частота $10^6 \text{ гц}$	Частота $10^{10} \text{ гц}$
СТЛ-1	2,535	0,17	1,08	2,6	900	870	980	9,7	7,0
СТЛ-2	2,525	0,17	0,68	1,5	605	880	1100	9,7	7,15
СТЛ-3	2,457	0,22	1,02	1,9	545	930	1100	8,7	6,83
СТЛ-4	2,5	0,48	0,9	2,0	385	750	950	10,5	7,28
СТЛ-5	2,459	0,48	1,03	2,3	600	910	1140	7,4	7,05
СТЛ-6	2,473	0,21	0,95	1,8	850	930	1140	6,3	—
СТЛ-7	2,471	0,48	1,09	2,2	635	920	1090	6,4	—
СТЛ-8	2,487	0,48	1,03	2,0	580	915	1100	7,0	6,42
СТЛ-9	2,56	0,48	1,11	2,3	290	1101	1103	8,0	7,5
СТЛ-10	2,455	0,19	1,4	3,0	350	760	720	5,7	5,4
СТМ-1	2,839	0,22	1,83	3,0	>1000	1160	1220	7,4	7,15
СТМ-2	2,709	0,2	0,83	1,5	210	800	930	8,3	8,0
СТМ-3	2,527	0,17	1,44	3,4	—	1200	1250	5,6	6,2
СТБ-1	2,493	0,17	0,82	2,0	750	650	1320	5,1	4,8
СТБ-2	2,528	0,48	0,89	1,9	542	560	1100	5,1	4,96
Стекло 13в	2,532	0,48	0,76	1,71	—	560	740	6,9	6,3

Продолжение табл.

Марка ситалла	$\text{tg } \delta \cdot 10^4$ (тем- пература $25^{\circ}\text{C}$ )		Электрическая прочность, $\text{кг/мм}^2$	$\rho \cdot 10^{-11}, \text{ом} \cdot \text{см}$		Химическая стойкость (потери в массе образца), %		
	Частота $10^6 \text{ гц}$	Частота $10^{10} \text{ гц}$		объемное	поверх- ностное	1н. HCl	1н. NaOH	H <sub>2</sub> O
СТЛ-1	460	600	71	20	2	0,2	1,32	0,041
СТЛ-2	470	705	—	—	—	0,087	1,05	0,055
СТЛ-3	280	619	—	—	—	0,169	1,31	0,118
СТЛ-4	770	757	—	—	—	0,32	1,52	0,096
СТЛ-5	32	153	27	400	20	5,61	2,28	0,16
СТЛ-6	42	—	64	700	10	0,109	1,792	0,083
СТЛ-7	46	—	59	300	10	0,23	1,26	0,21
СТЛ-8	41	64	33	30	2	0,2063	1,97	0,35
СТЛ-9	51	154	—	—	—	0,2	1,23	0,007
СТЛ-10	21	120	85,3	40	1	0,29	2,82	0,42
СТМ-1	26	12	23	40	1	—	0,39	—
СТМ-2	15	50	47	70	4	0,45	1,7	0,11
СТМ-3	200	10	28	30	10	4,83	1,32	0,29
СТБ-1	7,6	14	73	10	1	13,5	3,94	0,14
СТБ-2	10	17	66	50	10	21,64	6,9	0,13
Стекло 13в	60	110	54	20	10	0,08	0,97	0,08

Примечание: Физико-химические св-ва стекла 13в приведены для сравнения.

гель. После нагревания в автоклаве (т-ра  $250^{\circ}\text{C}$ ), сушки и измельчения гель вновь нагревают (т-ра  $400^{\circ}\text{C}$ ), чтобы удалить органические и жидкие компоненты, прессуют из него изделия, к-рые затем подвергают *обжигу* при одновременной кристаллизации. Мех. прочность повышают *закалкой* или *новообменной обработкой* изделий в расплавах солей щелочных металлов, создающей значительные напряжения сжатия в поверхностном слое. Термостойкие С. применяют для изготовления деталей теплообменников, изделий бытового назначения, оболочек высокотемпературных ламп, в конструкциях аппаратов и приборов, эксплуатируемых при резком перепаде т-р. Химически- и износостойкие С. используют в хим. пром-сти для изготовления трубопроводов, пар трения, плунжеров, деталей хим. насосов, реакторов, башен, мешалок, насадочных изделий, запорных клапанов, футеровки электролизных ванн, корпусов каналов магнитодинамических насосов и др. Из них можно изготавливать питеводители текстильных машин, футеровку мельниц и мелющие тела, метрологические меры длины, точные калибры металлорежущих станков, фильтры для вытягивания сиптетического волокна, электронагреватели с проводящей пленкой и детали оборудования, эксплуатируемого в условиях сильного абразивного изнашивания. Оптические С. с коэфф. термического расширения, близким к нулю в области т-р от  $-73$  до  $+66^{\circ}\text{C}$ , применяют для изготовления астрозеркал телескопов, сохраняющих одну и ту же кривизну независимо от изменения т-ры окружающей среды. С., прозрачные для инфракрасного излучения, — материалы инфракрасной техники. Электроизоляционные и радиопрозрачные С. используют для изготовления конденсаторов и диэлектриков, высоковольтных изоляторов, эксплуатируемых в высоком вакууме при напряжениях, к-рых не выдерживают *стекло*, *высоковольтный фарфор* или *керамические материалы*. Ситаллоцементы применяют для соединения пайкой деталей электроннолучевых

трубок цветного телевидения, для получения сплавов с тугоплавкими металлами, боросиликатными стеклами и керамикой.

Лит.: Бережной А. И. Ситаллы и фотоситаллы. М., 1966; Павлушкин Н. М. Основы технологии ситаллов. М., 1970; Макмиллан П. У. Стеклокерамика. Пер. с англ. М., 1967.

А. И. Бережной.

**СИТОВОЙ АНАЛИЗ** — анализ *гранулометрического состава* мате-

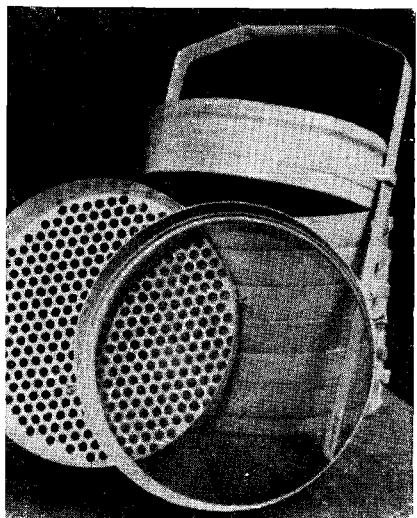
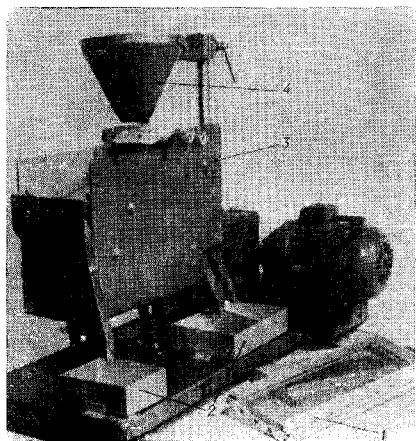


Рис. 1. Комплект стандартных сит для ситового анализа.

Рис. 2. Классификатор, используемый в ситовом анализе: 1 — сито; 2 — сборник продуктов просеивания; 3 — корпус классификатора; 4 — бункер питания.



Шкала с переходным модулем $\sqrt{2}$ , основание шкалы — 0,074 мм (200 меш)		Шкала с переходным модулем $\sqrt[4]{2}$ , основание шкалы — 1 мм (18 меш)		Номер сетки и диаметр отверстия	
Число отверстий на длине 25,40 мм, меш	Диаметр отверстия, мм	Число отверстий на длине 25,07 мм, меш	Диаметр отверстия, мм	Номер сетки	Диаметр отверстия, мм
1	25,4	—	—	50	4,0
—	18,35	—	—	45	3,5
—	13,33	—	—	40	3,2
—	9,42	—	—	35	2,8
3	6,68	—	—	32	2,5
4	4,69	—	—	28	2,2
6	3,33	7	2,83	25	2,0
8	2,36	8	2,30	22	1,8
10	1,65	10	2,00	20	1,6
—	—	12	1,68	18	1,4
14	1,17	14	1,41	16	1,2
—	—	16	1,19	14	1,1
—	—	18	1,00	12	1,0
20	0,83	20	0,84	11	0,9
28	0,50	25	0,71	10	0,8
—	—	30	0,59	9	0,7
35	0,42	35	0,50	8	0,63
—	—	40	0,42	7	0,56
—	—	45	0,35	6	0,50
48	0,30	50	0,30	5,5	0,45
65	0,21	60	0,25	5,0	0,4
—	—	70	0,217	4,5	0,355
—	—	80	0,177	0,315	0,112
100	0,15	100	0,15	0,28	0,1
—	—	120	0,125	0,25	0,09
150	0,10	140	0,105	0,255	0,08
—	—	170	0,088	0,20	0,071
200	0,074	200	0,074	0,018	0,063
—	—	230	0,062	0,016	0,056
250	0,061	270	0,053	0,14	0,05
325	0,043	325	0,044	0,125	0,045

Примечания: 1. Номер сетки начинается со 140 мм. 2. Кроме указанных, есть промежуточные номера сеток.

риалов просеиванием их через стандартные комплекты сит. С. а. — самостоятельный анализ, но чаще — начальная стадия *гранулометрического анализа* распределения в пробе частиц (крупнее  $4 \cdot 10^{-3}$  мм) по их размерам. Размеры отверстий сит (10—0,04 мм), используемых в С. а., выражают в линейных единицах — преим. в миллиметрах, реже указывается номер сеток. Число отверстий приводят на единицу длины или площади сита. Иногда используются шкалы (табл.), характеризующие числом «меш» или числом отверстий в проволочном сите на дюйм (25,4 мм). В проволочных ситах размеры отверстий должны быть (в мм): 5,0; 4,0; 3,3; 2,8; 2,3; 2,0; 1,7; 1,4; 1,2; 1,0; 0,85; 0,70; 0,60; 0,50; 0,42; 0,356; 0,30; 0,25; 0,21; 0,18; 0,15; 0,125; 0,105; 0,085; 0,075; 0,063; 0,053 и 0,042. Комплекты сит (7, 9, 11, 25 и др.) стандартизованы. Для крупных фракций (обычно от 0,5 мм и более) сита делают из тонких металлических пластин с круглыми отверстиями равного диаметра (рис. 1). Закономерность изменения величины отверстий в комплекте сит определяется шкалой их набора. Осн. различие между шкалами — переходной модуль, т. е. отношение диаметров отверстий двух последовательно используемых сит данного набора. Так, для получения данных о зернистости формовочных песков, *абразивных материалов* и др. диаметры отверстий последовательно используемых сит

относятся как  $\sqrt{2} : 1$  или как  $\sqrt[4]{2} : 1$ , а площади отверстий относятся соответственно как  $2 : 1$  и  $\sqrt{2} : 1$ . Постоянство таких соотношений диаметров и площадей отверстий в пределах набора сит обеспечивает достаточно подробную гранулометрическую характеристику исследуемого материала и упрощает обработку полученных результатов. Подготовка проб для С. а. заключается в их сортировке по степени обогащения пылеватыми и глинистыми материалами, в просушивании до воздушно-сухого состояния и во взятии средней пробы. При анализе осадочных пород иногда приходится предварительно удалять

(отмучиванием) илисто-глинистые частицы. При анализе нерастворимого осадка химогенных образований применяют (для растворения) соляную кислоту, «парскую водку», едкий натр и др. С. а. выполняют сухим и мокрым способами. Сухой способ предусматривает непосредственное просеивание материала через сита. По мокрому способу пробу размачивают водой и вместе с ней пропускают через набор сит. Мокрый способ дает лучшие результаты, поскольку исключается ошибка, обусловленная образованием комков. Точность С. а. ограничивается допусками при изготовлении сит и отклонениями от шарообразной формы просеиваемых частиц. Крупность просеиваемой частицы характеризуют эквивалентным диаметром  $D_э$ , условно принимая, что частица имеет форму шара с объемом  $V$ , равным объему частицы неправильной формы:  $D_э = 1,24 \times \sqrt[3]{V} = 1,24 \sqrt[3]{\frac{P}{d}}$ , где  $P$  — масса частицы;  $d$  — плотность. При С. а. материал просеивают вручную, на вибропрохотах или классификаторах (рис. 2 с. 398). Для стандартизации анализа предпочтительнее просеивание с помощью вибропрохотов, поскольку это обеспечивает более устойчивые и однообразные результаты. При ручном способе предусматривается вращение комплекта сит по часовой стрелке и против нее и встряхивание. Допускается легкое протирание волосистой щеткой верхней и нижней поверхностей сит 100 меш и мельче. Просеивание считается законченным, если после встряхивания в течение 1 мин через сито проходит не более 0,1—0,5% материала. Результаты С. а. обрабатывают, используя методы математической статистики. Простейший из них — вычисление трех гранулометрических коэфф.: среднего размера зерен (медианного диаметра), коэфф. сортировки и коэфф. асимметрии. С. а. используют в промышленности строительных материалов, в научных исследованиях, порошковой металлургии, горном деле и др. В разных областях применения он имеет свою специфику, свои систе-

мы просеивания и наборы сит. См. также *Седиментационный анализ*. Лит.: Методическое пособие по инженерно-геологическому изучению горных пород, т. 1. М., 1968; Лабораторные методы исследования физико-механических свойств горных пород в инженерно-геологических целях. М., 1972. Г. Ф. Виноградов. **СКАНДИЙ** (Scandium; от лат. Scandia — Скандинавия), Sc — хим. элемент III группы *периодической системы элементов*; ат. н. 21, ат. м. 44,9559; относится к *редкоземельным элементам*. Металл серебристого цвета с желтоватым отливом. В соединениях проявляет степень окисления +3, иногда +2 и +1. Состоит из стабильного изотопа  $^{45}\text{Sc}$ . Важнейший из искусственных — бета-активный изотоп  $^{48}\text{Sc}$  с периодом полураспада 84 дня. С. предсказал рус. ученый Д. И. Менделеев в 1870, а обнаружил в 1879 швед. химик Л. Ф. Нильсон в скандинавском минерале гадолините. Содержание С. в земной коре  $6 \cdot 10^{-4}\%$ . С. — рассеянный элемент, в незначительных количествах (не более 0,5%) содержится во многих минералах (вольфрамиты, касситериты, урановых рудах и др.). Собственные минералы С. (тортвейтит  $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ , стереттит  $\text{ScPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) встречающиеся крайне редко, практического значения не имеют. С. существует в двух кристаллических модификациях: до т-ры  $1334^\circ\text{C}$  стабильна альфа-модификация с гексагональной плотноупакованной решеткой и периодами  $a = 3,309 \text{ \AA}$  и  $c = 5,2733 \text{ \AA}$ , выше температуры  $1334^\circ\text{C}$  — бета-модификация с кубической объемноцентрированной решеткой. Плотность альфа-скандия (т-ра  $25^\circ\text{C}$ )  $3,020 \text{ г/см}^3$ ;  $t_{\text{пл}} 1539 \pm 5^\circ\text{C}$ ;  $t_{\text{кип}} 2700^\circ\text{C}$ , выше т-ры  $1600^\circ\text{C}$  летуч. Коэфф. линейного расширения  $11,4 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$ ; теплоемкость (т-ра  $25^\circ\text{C}$ )  $6,01 \text{ ккал/г} \cdot \text{град}$ ; электрическое сопротивление  $(54 - 70,7) \cdot 10^{-6} \text{ ом} \cdot \text{см}$ . С. слабый парамагнетик, его атомная магнитная восприимчивость (т-ра  $20^\circ\text{C}$ )  $236 \cdot 10^{-6}$ . Предел прочности на растяжение  $25-30 \text{ кгс/мм}^2$ ; на сжатие  $100 \text{ кгс/мм}^2$ ;  $HВ = 75-100$ . В бескислородной среде С. легко поддается обработке: его можно штамповать, прокатывать, ковать и сваривать. С. химически активен, особенно при повышенной т-ре. На

воздухе даже при сравнительно низ-  
кой т-ре покрывается пленкой окиси.  
С кислородом реагирует уже при т-ре  
200° С (реакция ускоряется при на-  
личии паров воды), образуя окись  
 $\text{Sc}_2\text{O}_3$  — тугоплавкое бесцветное кри-  
сталлическое вещество. При т-ре  
400—600° С легко взаимодействует  
с галогенами и водородом, выше т-ры  
600° С — с азотом и халькогенами,  
около т-ры 1000° С — с углеродом,  
бором и кремнием. С водой С. не  
реагирует даже при т-ре 100° С.  
Легко растворяется в растворах ми-  
неральных к-т средней концентрации,  
устойчив к действию щелочей. Раз-  
работано несколько технологических  
схем получения С. из вольфрамитов,  
отходов уранового, чугунного и оло-  
вянного произ-ва. В этих схемах ис-  
пользована комбинированная методи-  
ка: применение носителей, экстрак-  
ция органическими растворителями,  
фракционное осаждение, перегонка и  
т. д. В конечном итоге получают  
 $\text{ScF}_3$  или  $\text{ScCl}_3$ , к-рые восстанавлива-  
ют калием. Металлический С.  
дистиллируют в высоком вакууме.  
Стоимость С. намного превышает  
стоимость золота. *Диаграммы состоя-*  
*ния* построены для небольшого числа  
систем С., кристаллические структу-  
ры определены примерно для 200  
соединений, преим. *металлидов*. У С.  
довольно отчетливо выражена анало-  
гия, с одной стороны, — с магнием,  
с другой стороны, — с титаном и цир-  
конием. Сходство С. с др. редкозе-  
мельными элементами, актиноидами  
и щелочноземельными металлами вы-  
ражено меньше. Разработаны пер-  
спективные сплавы С. (жаропрочные  
деформируемые сплавы системы маг-  
ний — скандий — иттрий — марганец,  
конструкт. сплавы скандий —  
медь — алюминий, скандий — титан  
и др.). Окись С. применяют для полу-  
чения спец. стекол, *глазурей*, керамиче-  
ских изделий, в произ-ве ферритов  
с малой индукцией. У некоторых ме-  
таллидов С. (в частности, у  $\text{ScIn}$ )  
обнаружены ферромагнитные св-ва.  
Халькогениды С. используют в ра-  
диотехнике и радиоэлектронике как  
материалы для изготовления оксид-  
ных катодов, термисторов и т. п.  
Некоторые соединения С. входят в  
состав смешанных катализаторов  
разложения хлористого водорода,  
некоторых кристаллофосфоров и лю-

минофоров. Возможно применение С.  
и его сплавов в качестве *геттеров*,  
а также в атомной энергетике.  
*Лит.:* К о г а н Б. И., Названова  
В. А. Скандий. М., 1963; К о р н и л о в  
И. И. [и др.]. Металлохимические свой-  
ства элементов периодической системы.  
М., 1966; Химия металлических сплавов.  
М., 1973; Справочник по редким металлам.  
Пер. с англ. М., 1965. В. С. Протасов.  
**СКАПОЛИТ** (от греч. *σκάφος* —  
столб, ствол и *λίθος* — камень),  
 $(\text{NaCa})_4 [\text{Al} (\text{Si}, \text{Al}) \text{Si}_2\text{O}_8]_3 (\text{Cl}_3\text{CO}_3)$  —  
минерал класса *силикатов*. Представ-  
ляет собой минер. вид, состав к-рого,  
подобно составу *плаггиоклазов*, может  
быть выражен смесью двух крайних  
членов:  $\text{Na}_4 [\text{AlSi}_3\text{O}_8] \text{Cl}$  — маршалит  
и  $\text{Ca}_4 [\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]_3 \text{CO}_3$  — майонит. В  
зависимости от соотношения натрия  
и кальция выделяют маршалит,  
дипир, майонит и мейонит. Хим. состав (%):  $\text{SiO}_2$  — 41 ÷  
64;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  — 24 ÷ 29;  $\text{CaO}$  — 7 ÷ 9;  
 $\text{Na}_2\text{O}$  — 0 ÷ 10;  $(\text{Cl}, \text{CO}_2, \text{SO}_3)$  —  
1 ÷ 3. Примеси: железо, марганец,  
магний и др. Гетероэвентный изоморфизм  $\text{NaSi} \rightleftharpoons \text{CaAl}$  сопровождается  
сопряженным замещением  $\text{Cl} \rightleftharpoons \text{CO}_3$ . Структура каркасная, синго-  
ния тетрагональная, вид симметрии  
тетрагонально-бипирамидальный. Об-  
разует массивные зернистые агре-  
гаты и большие кристаллы призматиче-  
ского габитуса. Спайность по (100)  
совершенная (см. *Спайность минера-*  
*лов*). Излом неровный (см. *Излом*  
*минералов*). *Плотность* 2,55—2,65  
г/см<sup>3</sup>. *Твердость* 6—6,5. Цвет белый,  
желтоватый, зеленый, синий, лило-  
вый и бурый (см. *Цвет минералов*).  
Лиловые и синие С. обесцвечиваются  
при нагревании до т-ры 500° С, что  
сопровождается термолуминесцен-  
цией. Окраска С. радиационная,  
обусловлена образованием электрон-  
но-дырочных центров  $\text{CO}_3^-$ ,  $\text{SO}_3^-$  и  
 $\text{SO}_2^+$ . Слабо люминесцирует в ульт-  
рафиолетовых и рентгеновских лу-  
чах. Показатели преломления:  $n_m =$   
 $= 1,546 — 1,610$ ;  $n_p = 1,540 — 1,570$ ;  
 $n_m - n_p = 0,006 — 0,040$ . Повышение  
двуупреломления связано с увеличе-  
нием содержания  $\text{CO}_3^{2-}$ , при замене  
его на  $\text{SO}_4^{2-}$  оно резко снижается. С.  
образуется гл. обр. метасоматически

в процессе изменения *полевых шпатов* горячими растворами с хлором, серным ангидридом и углекислым газом. Встречается на контактах кристаллических *известняков* с кислыми породами, в пегматитовых телах и вулканических выбросах. С. получают раскристаллизацией стекла соответствующего состава при наличии водного раствора хлористого натрия. Окрашенные разности С. применяют как поделочный камень.

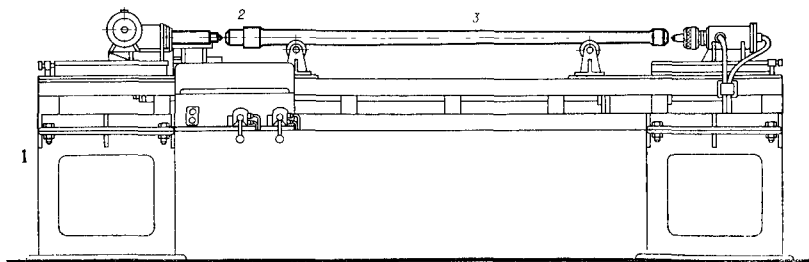
*Лит.:* Поваренных А. С. Кристаллохимическая классификация минеральных видов. К., 1966; Беличенко В. П. [и др.]. Радиационная окраска минералов группы скаполита. «Минералогический сборник», 1968, в. 3, № 22; Лазаренко Е. К. Курс минералогии. М., 1971; Диру А., Хауи Р. А., Зусман Д. Ж. Порообразующие минералы, т. 4. Пер. с англ. М., 1966. В. П. Беличенко.

**СКОРОСТНОЙ НАГРЕВ** — нагрев металлов (сплавов) со скоростями, которые превышают 10 град/сек. Подразделяется на ускоренный (10÷100 град/сек), быстрый (100÷1000 град/сек) и сверхбыстрый (более 1000 град/сек). Для С. н. широко применяют токи высокой частоты и электроконтактный нагрев, реже (при нагреве тонкостенных изделий) его осуществляют в печах или ваннах. Промышленное использование С. н. началось в СССР (в 30-х гг.). Фазовые и структурные превращения при С. н. электр. током протекают в условиях, когда необходимое для протекания этих процессов тепло генерируется непосредственно в реагирующем объеме металла, вследствие чего кинетика их практически не лимитируется процессами теплопередачи (в отличие от нагрева внешним источником тепла, напр. в печи или ванне). При С. н. смещаются в область повышенных т-р критические точки, температурные

интервалы фазовых превращений, процессов разупрочнения, отдыха (см. *Отдых кристаллов*) и рекристаллизации. С. н. влияет на кинетику фазовых и структурных превращений, диффузионное перераспределение элементов, формирование зерна и тонкой структуры, может служить причиной смены механизма фазового перехода. Особое значение при С. н. приобретает исходное состояние металлов, поскольку при нагреве сплавов, находящихся в метастабильном состоянии, неизбежны релаксационные процессы (см. *Релаксация*), в результате к-рых могут образоваться промежуточные структуры с таким комплексом физ. свойств, который нельзя получить при стандартных видах *термической обработки*. В деформированной стали С. н. может служить причиной относительного, по сравнению с отожженным состоянием (см. *Отжиг*), снижения температурных интервалов *аустенитизации*, изменения кинетики альфа → гамма-превращения и его объемного эффекта. С. н. может способствовать частичному подавлению релаксации скрытой энергии *наклепа* и сохранению части ее вплоть до т-р существования стойкой *гамма-фазы*, к-рая наследует эту энергию. Относительное снижение критической точки деформированной стали по сравнению с отожженной ( $\Delta T$ ) и скрытая энергия наклепа ( $\Delta \epsilon_{\alpha \rightarrow \gamma}$ ), релаксировавшая в ходе фазового превращения, связаны соотношением  $\Delta T =$

$$= T_0 \frac{\Delta \epsilon_{\alpha \rightarrow \gamma}}{q},$$
 где  $q$  — тепловой эффект фазового перехода при т-ре фазового равновесия  $T_0$ . При С. н. закаленной стали эффекты отпуска

Установка для скоростного нагрева шейки стального вала: 1 — станина; 2 — индуктор; 3 — стальной вал.





смещаются в область повышенных т-р. Если скорости нагрева велики, возможно подавление распада остаточного аустенита и сохранение его вплоть до т-ры начала фазового альфа  $\rightarrow$  гамма-превращения. С. н. влияет на морфологию продуктов распада мартенсита, может подавлять образование спец. карбидов в легированных сталях. С. н. смещает т-ру фазовых переходов тем сильнее, чем грубее исходная структура, и повышает т-ру гомогенизации аустенита. При нагреве высокоуглеродистых сталей с грубозернистым перлитом он

Микроструктура отожженной стали марки 40Х2НГСМ: а — после отжига в печи при температуре 600°С в течение 1 ч; б — после скоростного отжига со скоростью нагрева 500 град/сек до температуры 680°С,  $\times$  22500.



может вызвать микрорасплавление по реакции эвтектического типа (см. *Эвтектика*), происходящей в результате неполного растворения цементита в аустените и сохранения смеси цементит — аустенит до т-ры 1147°С (линия *EF* на диаграмме состояния железо — углерод). С. н. может стать причиной раздельного фазового альфа  $\rightarrow$  гамма-превращения перлитных колоний и структурно свободного феррита, что вызывается подавлением процесса диффузионного выравнивания концентрации в двухфазной (альфа + гамма) области диаграммы состояния. Широко применяют С. н. при нагреве под закалку, отжиг (см. *Скоростной отжиг*), отпуск (см. *Скоростной отпуск* в термообработке) и др. В машиностроении С. н. осуществляют с помощью машинных или ламповых высокочастотных индукционных установок (рис.). Для изделий несложного профиля с постоянным сечением по длине, напр. труб или проволоки, используют электроконтактный нагрев. С. н. — прогрессивный метод термообработки, высокоэффективное средство ее интенсификации, одно из средств получения высокодисперсных структур в металлах, обладающих заданным комплексом физ. св-в. С. н. уменьшает потери металла на окалину, открывает возможности для автоматизации термообработки и повышения культуры производства.

Лит.: Ки д и н И. Н. Физические основы электротермической обработки металлов и сплавов. М., 1969; Ш е п е л я к о в с к и й К. З. Упрочнение деталей машин поверхностной закалкой при индукционном нагреве. М., 1972; Г р и д н е в В. Н. [и др.]. Физические основы электротермического упрочнения стали. К., 1973.

В. Н. Гріднев, С. П. Ошкарёв.  
**СКОРОСТНОЙ ОТЖИГ** — отжиг металлов (сплавов) с помощью *скоростного нагрева*. Как разновидность *отжига* получил распространение гл. обр. из-за специфики разупрочнения деформированного металла. Высокие скорости нагрева наиболее целесообразны для *рекристаллизационного отжига* или полного отжига, идущего с фазовой *перекристаллизацией*. Во время С. о. процессы, ведущие к разупрочнению металла (напр., *рекристаллизация*),

протекают при повышенной т-ре с большой скоростью, вследствие чего растет количество центров рекристаллизации, сокращается продолжительность отжига. К тому же С. о. частично подавляет дорекристаллизационные процессы, влияющие на кинетику рекристаллизации. Повышение скорости нагрева и сокращение продолжительности отжига заметно уменьшают величину рекристаллизованных зерен, способствуя формированию более однородной мелкозернистой структуры (рис. с. 403), что обуславливается снижением энергии активации процесса рекристаллизации. В то же время в результате скоростного нагрева скорость зарождения центров рекристаллизации ( $N$ ) и скорость их роста ( $G$ ) заметно изменяются, отношение  $N/G$  растет. Одновременно подавляется собирательная рекристаллизация. Рекомендуемые скорости нагрева для рекристаллизационного С. о. зависят от степени легирования сталей и ограничены теми случаями, когда т-ра рекристаллизации достигает т-р начала фазового превращения. Увеличение скорости нагрева приводит к уменьшению критической степени деформации; при этом т-ра рекристаллизации повышается тем больше, чем меньше степень предварительной деформации, что для заданной степени способствует протеканию первичной рекристаллизации при более низкой т-ре. В свою очередь, для одинаковой скорости нагрева т-ры начала и конца рекристаллизации тем ниже, чем больше степень деформации. Сложное влияние деформации объясняется уменьшением стойкости структуры деформированного металла к последующему нагреву при увеличении степени деформации и частичным подавлением при скоростном нагреве дорекристаллизационных процессов. Влияние скоростного нагрева сильнее проявляется при нагреве гетерогенных систем (см. *Гетерогенная структура*), чем гомогенных сплавов (см. *Гомогенная структура*) или чистых металлов. В гетерогенных системах подавление процессов растворения или коагуляции частиц второй фазы препятствует протеканию вторичной рекристалли-

зации, а образование высокодисперсных выделений способствует образованию мелкозернистой структуры. При использовании скоростного нагрева для полного отжига получению мелкозернистой высокотемпературной фазы способствует эффект наследования ею дефектной структуры низкотемпературной фазы, полученной при деформировании: напр., в стали наследование аустенитом дефектной структуры альфа-фазы приводит к соответствующему уменьшению зерна аустенита и измельчению продуктов его распада — уменьшению межкарбидных расстояний в продуктах перлитного семейства (см. *Перлит* в металловедении), измельчению бейнита и мартенсита при закалке. С. о. с использованием электр. тока имеет определенные технологические преимущества перед отжигом печным. В большинстве случаев мех. и технологические св-ва отожженных при скоростном нагреве металлов выше св-в металлов, нагретых в печи. Вследствие кратковременности С. о. металлы менее окислены, поэтому их подчас не нужно защищать от поверхностного обезуглероживания (см. *Обезуглероживание стали*). При высокотемпературном С. о. кратковременность процесса исключает, как правило, возможность образования структур перегрева металла или пережога металла (см. также *Видмаништеттова структура*). Технологические режимы преимущественной обработки при С. о. выбирают на основании зависимости т-ры рекристаллизации и фазового превращения от скорости нагрева.

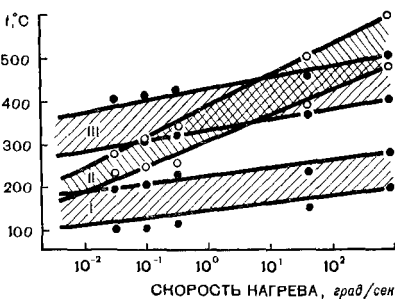
Лит.: Иванов В. И., Осипов К. А. Возрат и рекристаллизация в металлах при быстром нагреве. М., 1964; Кидин И. Н. Физические основы электротермической обработки металлов и сплавов. М., 1969; Гриднев В. Н. [и др.]. Физические основы электротермического упрочнения стали. К., 1973.

В. Н. Гриднев, С. П. Ошкадеров.

**СКОРОСТНОЙ ОТПУСК** в терм. обработке — отпуск закаленной стали с помощью скоростного нагрева. Впервые применен в СССР (в 1946). При С. о. увеличение скорости нагрева приводит к смещению температурных интервалов эффектов отпуска в область повышенных т-р. Разделение эффектов отпуска (на первый, второй и третий), справедливое для медленного нагрева, при С. о.

посит условий лавный характер, поскольку при быстром нагреве последовательность этих превращений может измениться (рис.); при этом иной становится кинетика всех стадий отпуска и формируются определенные, присущие только стали, подвергнутой С. о., структуры с соответствующим комплексом мех. и физико-хим. характеристик. Благоприятное сочетание прочности, пластичности, твердости и др. мех. св-в в стали после С. о. объясняется как тонкой структурой ферритной матрицы, так и морфологией карбидной фазы. При С. о. структура *феррита* после завершения первого эффекта характеризуется высокой плотностью дислокаций и значительными микроискажениями, тогда как карбидная фаза высокодисперсна и имеет тонкопластинчатую форму. *Коагуляция* карбидных выделений в стали после С. о. приводит к некоторому ухудшению ее св-в. В *легированных сталях*, где образование карбидов существенно зависит также от степени легирования, этот процесс может не совершиться вплоть до субкритических т-р. При С. о. комплекс св-в определяется как скоростью, так и т-рой нагрева, поэтому тот или иной его режим выбирают в зависимости от назначения термически обрабатываемой стали. С. о. используют как завершающую операцию термического упрочнения, а также как способ подготовки структуры, пригодной для последующего упрочнения пластическим деформированием, напр. при изготовлении высокопрочных проволоки и пружин.

Зависимость температурных интервалов эффектов скоростного отпуска от скорости нагрева: I, II и III — соответственно зоны первого, второго и третьего эффектов отпуска.



В этих случаях режимы обработки выбирают с учетом как особенностей структуры ферритной матрицы, так и изменения формы включений карбидной фазы. Матрица стали после С. о. в момент завершения карбидного превращения характеризуется наличием некоторого количества углерода, связанного с дефектами кристаллического строения (см. *Дефекты в кристаллах*). Если при медленном отпуске *рекристаллизация* матрицы и коагуляция карбидов происходят одновременно с очисткой матрицы от углерода, то при С. о. эти процессы можно разделить. Режимы С. о. для оптимального сочетания прочности и пластичности с учетом этих явлений выбирают так, чтобы обеспечить удовлетворительную очистку матрицы от примесей внедрения, в основном от избыточного углерода, и не допустить развития процессов коагуляции карбидной фазы. Этого достигают увеличением скорости нагрева, к-рая по-разному влияет на температурные интервалы преимущественного развития обоих процессов. Если очистка матрицы зависит от *диффузии* углерода в *альфа-фазе* и в меньшей степени — от скорости нагрева, то изменение формы карбидных включений, обусловленное самодиффузией атомов железа, при увеличении скорости нагрева сильнее смещается в область повышенных т-р. Следовательно, температурная область преимущественных режимов скоростного отпуска тем шире, чем выше скорость нагрева.

*Нагрев металла* для С. о. проводят, чаще всего используя установки для *индукционного нагрева* или электроконтактный нагрев (для изделия с постоянным по длине сечением, напр. проволоки). С. о., наряду с улучшением физико-хим. св-в металла, позволяет повысить производительность и улучшить санитарно-гигиенические условия, снизить потери на *окалину*, уменьшить удельные производственные площади, автоматизировать отпуск стали.

Лит.: Гриднев В. Н. [и др.]. Физические основы электротермического упрочнения стали. К., 1973; Гриднев В. Н. [и др.]. О природе влияния скоростного нагрева на механические свойства

при отпуске закаленной стали. «Физика металлов и металловедение», 1974, т. 38, в. 3. С. П. Ошкардеров.

**СЛАНЦЫ** — метаморфические горные породы со сланцеватой текстурой, обусловленной параллельным расположением чешуйчатых и таблитчатых минералов. По происхождению различают парасланцы (образуются при метаморфизме осадочных пород) и ортосланцы (образуются при метаморфизме магматических пород). По степени метаморфизма С. подразделяют на метаморфические (продукты низких ступеней метаморфизма) и кристаллические (продукты средних и высоких ступеней метаморфизма). Кроме того, по минер. составу выделяют С. глинистые, кремнистые и др. Глинистые С. состоят из глинистых минералов (*гидрослюд*, *монтмориллонита*, *каолинита* и др.), *шморита*, *серицита*, *кварца*, *полевых шпатов*, кремнистые С. — из *опала*, *халцедона* и микрозернистого кварца, часто с примесью глинистого материала. С повышением степени метаморфизма глинистые С. переходят в аспидные С., *филлиты* и *филлитовидные С.*, различающиеся между собой степенью преобразования исходного глинистого вещества в *серицит*, *кварцит*, *хлорит*, *мусковит* и *биотит*. На средних ступенях метаморфизма эти породы сменяются слюдяными С., часто содержащими *гранат*, *ставролит*, *дистен*, *андалузит*, а на высоких ступенях — *гнейсами* и кристаллическими С. с *гранатом*, *силлиманитом*, *кордиеритом*, *андалузитом* и др. минералами. Продуктами гидротермально-метаморфического преобразования глинистых и туфогенных отложений являются *пиррофиллитовые сланцы*. Метаморфизм кремнистых С. приводит к образованию *кварцитовидных С.*, а затем *кварцитов*; горючие С. преобразуются в *шунгитовые* и *графитовые С.*; кислые вулканогенные породы и их *туфы* переходят в *кварцево-серицитовые С.*; по вулканитам основного состава образуются *зеленые С.*, состоящие из *хлорита*, *эпидота*, *актинолита*, *кварца* и *альбита*, по ультраосновным породам — *тальковые*, *хлоритовые* и *амфиболовые сланцы*.

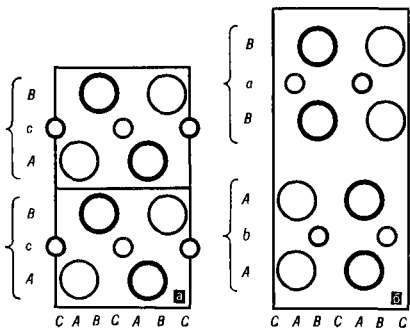
Метаморфические С. распространены чрезвычайно широко в формациях разного геологического возраста. Кристаллические С. развиты на докембрийских щитах и в посткембрийских складчатых областях. Наибольшее практическое значение имеют горючие С.: их используют как твердое топливо и сырье для получения горючего газа, жидкого моторного топлива, смазочных и пропиточных масел, битума, пластификаторов и таких искусственных препаратов, как *ихтиол*, *сульфихтон*, *альбихтол*, *сульфидин* и др. Сланцевую *золу* и *шлак* используют для получения цемента, произ-ва силикатного и сланцевозольного кирпича, термоблоков, строительных и штукатурных растворов, *петрургических материалов*. Пиррофиллитовые С. идут на изготовление термостойких керамических изделий. Разновидности С., способные раскалываться на тонкие (2,5—6 мм) ровные плитки (кровельные, или *шиферные С.*), употребляют для покрытия и облицовки зданий, изготовления распределительных щитов, оснований для реостатов, санитарно-технических изделий и пр. Вспучивающиеся при обжиге кровельные и аспидные С. применяют как *теплоизоляционный материал* и *звукоизоляционный материал*. Из аспидных С. получают *керамзит*. Тальковые С. с примесью карбонатов, хлоритов используют как *огнеупорный материал*. Лит.: Н и к ш и ч И. И. Исключаемые угли и горючие сланцы, ч. 1. М., 1939; Ш в е ц о в М. С. Петрография осадочных пород. М.—Л., 1948; Л у ч и ц к и й В. И. Петрография, т. 2. М.—Л., 1949.

К. Е. Есипчук.

**СЛОИСТАЯ СТРУКТУРА** — кристаллическая структура, состоящая из слоев, в которых атомы связаны друг с другом сильнее, чем атомы какого-либо слоя с атомами соседнего. В С. с. слой представляет собой плоскую сетку (структуры *графита*), пакет, составленный из небольшого числа сеток (напр., структуры йодистого кадмия, гидроокиси магния, *молибденита*) или более сложные образования (напр., структуры *гипса*, *слюды*, *талька*, *каолинита*). Связь внутри слоя — ковалентная или ионная, между атомами соседних слоев — ван-дер-ваальсова, металлическая или водородная. Вещество со С. с. может быть полиморфной

ионной сетки вещества со структурой, основанной на другом типе связи (графит — алмаз). Однако более распространены вещества, у которых есть модификации с родственными друг другу С. с. различных типов (политипы). Так, кроме обычной гексагональной модификации графита, основанной на плотнейшей упаковке атомов с чередованием слоев *AB*, существует ромбоэдрическая модификация, производная упаковки атомов с чередованием слоев *ABC*. В структурах политипов йодистого кадмия ионы йода образуют плотнейшие упаковки с различным числом слоев (сеток) или их чередованием, а ионы кадмия заселяют каждый второй слой октаэдров в этих упаковках (формула двухслойной структуры — *AcB*, рис.). В слоистой структуре природного молибденита ионы серы образуют укладку с чередованием слоев *AABB*, а ионы молибдена находятся в центрах половинок тригональных призм, расположенных между слоями (сетками) одинакового наименования (*AbABaB*). По отношению к этой структуре политипы структуры искусственного молибденита (*AcABaBCbC*) и  $\text{NbSe}_2$ . В структуре гипса слои из ионов кальция и  $\text{SO}_4$  чередуются со слоями из молекул воды. *Анизотропия* св-в веществ со С. с. выражена сильнее, чем у «координационных» структур той же симметрии. Всем веществам со С. с. при-

Схемы слоистых структур, основанных на плотнейших упаковках: а — двухслойная структура йодистого кадмия; б — двухслойная структура молибденита; проекции на плоскость (110); большие и малые кружки — атомы (ионы) соответственно большего и меньшего размера; А, В и С — слои (сетки); фигурной скобкой объединены сетки, образующие пакет.



суща совершенная спайность параллельно плоскости слоя. На этом св-ве основано, напр., применение графита и молибденита в качестве смазочного материала.

*Лит.:* Семилетов С. А. О кристаллической структуре ромбоэдрического  $\text{MoS}_2$ . «Кристаллография», 1961, т. 6, в. 4; Крипьякевич П. И. Систематика структурных типов интерметаллических соединений. «Журнал структурной химии», 1963, т. 4, № 1 и 2; Бокс Г. Б. Кристаллохимия. М., 1971. П. И. Крипьякевич.

**СЛЮДОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ** — материалы на основе природных или синтетических слюд. С. м. на основе природных слюд используются с конца 19 в., С. м. на основе синтетических слюд получены в 1960—1965 гг. Синтетические слюды отличаются от природных отсутствием в их структуре ионов гидроксила, вследствие чего они не разлагаются при нагревании и плавятся конгруэнтно. С. м. характеризуются достаточно высокими электротехническими и физико-мех. св-вами и отличаются от др. видов окисных неорганических материалов (напр., керамики, стекла) хорошей обрабатываемостью (точением, распиловкой, сверлением, фрезерованием и т. д.) на обычных металлорежущих станках резцами из закаленной стали или твердых сплавов. Различают С. м. литые и спеченные. *Литые* С. м. — плотные поликристаллические материалы, состоящие из кристаллов слюды (90—95 об.%), сцементированных фторсодержащим стеклом (5—10 об.%). Изменяя состав кристаллической фазы, можно получить С. м. из кристаллов слюды и магнезиальной шпинели (60—90 об.%), муллита, форстерита (до 40 об.%) и др. Кристаллы слюды размером 200—250 мкм располагаются в виде субпараллельных, радиально-лучистых и сноповидных образований без строгой ориентации (см. вклейку между сс. 416—417). Литые С. м. получают на основе синтетических слюд. *Плотность* литых материалов 2,74—2,88 г/см<sup>3</sup>, *пористость* 1—3%, *прочность* на сжатие 900—1250 кгс/см<sup>2</sup>, *прочность* на изгиб 250—350 кгс/см<sup>2</sup>, *коэфф. термического расширения* (1,6—6,5)  $10^{-6}$  град<sup>-1</sup>, *коэфф. теп-*

лопроводности  $1,14-2,14$  *вт/м·град*, удельное электрическое сопротивление до  $4,2 \cdot 10^{12}$  *ом·см* (т-ра  $200^\circ\text{C}$ ), термостойкость — более 500 термочиклов с охлаждением в воздухе от т-ры  $700^\circ\text{C}$ . Цвет — от светлого до темно-серого. Литые материалы получают кристаллизацией из расплава, нагретого до температуры  $1500^\circ\text{C}$ , при скорости охлаждения  $80-100$  *град/мин*. Кристаллические фазы выделяются при температуре  $1350-1400^\circ\text{C}$ .

Литые С. м. используют в качестве высокотемпературных диэлектриков для изготовления деталей энергетического оборудования, а также как металлостойкие материалы при плавке и литье цветных металлов и их сплавов, плавящихся ниже т-ры  $1000^\circ\text{C}$ , для футеровки электролизеров с хлоридными расплавами и др. К спеченным С. м. относятся слюдоситаллы, слюдокерамические материалы, прессмика и микалекс. Спеченные С. м. получают на основе как синтетических, так и природных слюд. Из синтетических слюд могут быть изготовлены все виды спеченных материалов, из природных — только материалы, получаемые ниже т-ры дегидратации природных слюд ( $< 600^\circ\text{C}$ ). Слюдоситалл — пористый материал, состоящий из мелкокристаллической ( $10-15$  *мкм*) слюды. Плотность его  $2,75$  *г/см³*, пористость  $10-15\%$ , прочность на сжатие  $\sim 1200$  *кгс/см²*, прочность на изгиб  $\sim 400-500$  *кгс/см²*, коэфф. термического расширения  $9,3 \cdot 10^{-6}$  *град⁻¹*, коэфф. теплопроводности  $1,15$  *вт/м·град*, удельное электросопротивление  $7,4 \cdot 10^{12}$  *ом·см* (т-ра  $200^\circ\text{C}$ ), термостойкость высокая. Легко поддается механической обработке. Цвет белый.

Для получения слюдоситаллов расплав синтетической слюды интенсивно охлаждают (от т-ры  $1450-1500^\circ\text{C}$ ), чтобы получить стекло слюдяного состава, из порошка к-рого методами керамической технологии изготавливают изделия (давление прессования  $1400-1500$  *кгс/см²*). Готовые изделия обжигают при т-ре  $1200-1250^\circ\text{C}$ . Слюдоситаллы используют для произ-ва деталей в приборо- и

аппаратостроении. Слюдокерамические материалы — пористые материалы, состоящие из мелкокристаллической слюды ( $10-15$  *мкм*) на связке или без нее. Плотность материалов  $2,3-2,8$  *г/см³*, пористость  $12-20\%$ , прочность на сжатие  $1400-1700$  *кгс/см²*, коэфф. термического расширения (в интервале т-р  $20-600^\circ\text{C}$ )  $85 \cdot 10^{-7}$  *град⁻¹*, удельное электросопротивление  $7 \cdot 10^8-7 \cdot 10^9$  *ом·см* (т-ра  $300^\circ\text{C}$ ), термостойкость высокая. В качестве связующего используют  $85\%$ -ный раствор ортофосфорной к-ты. Шихту прессуют, сушат при т-ре  $120^\circ\text{C}$  в течение  $12$  ч и обжигают в шмотных капсулах при т-ре  $1100-1200^\circ\text{C}$ . Для уменьшения пористости и увеличения прочности изделий в состав шихты вводят  $5-10\%$  стеклофазы или  $5-20\%$  легкоплавкой борной слюды (пористость материалов при этом уменьшается от  $11$  до  $1\%$ ). Поскольку исходные материалы отличаются чешуйчатым строением, в изделиях наблюдается анизотропия св-в вследствие частичной ориентации слюды при формировании. Слюдокерамические материалы используют для изготовления деталей энергетического оборудования, эксплуатируемых при т-ре до  $700^\circ\text{C}$ . Прессмика — плотный материал, состоящий из синтетической слюды без связки. Плотность его  $2,6-2,8$  *г/см³*, предел прочности на изгиб  $1000-1500$  *кгс/см²*. По диэлектрическим св-вам близок к монокристаллической слюде: тангенс угла диэлектрических потерь при частоте  $1$  *Мгц* и т-ре  $20^\circ\text{C}$  составляет  $(7-1,7) \cdot 10^{-4}$ , диэлектрическая проницаемость  $5,5-6,5$ , удельное объемное сопротивление  $10^{13}-10^{14}$  *ом·см*, пробивное напряжение  $80-100$  *кв/см*. Допустимая рабочая т-ра  $700-800^\circ\text{C}$ . Легко поддается мех. обработке. Цвет — от белого до светло-серого. Материал и изделия из него получают горячим прессованием предварительно сформованных из слюды заготовок. Т-ра горячего прессования близка к т-ре плавления слюды или на  $200-300^\circ\text{C}$  ниже в зависимости от материала пресс-формы (графит или сталь), давление прессования  $120-150$  или  $1000-3500$  *кгс/см²*, выдержка от  $5$  до  $60$  *мин*. Прессмика имеет ориентированную

структуру, кристаллы слюды расположены перпендикулярно к направлению прессования. Ее применяют для изготовления высокочастотных изоляторов, конденсаторов и других деталей и устройств радиоэлектронной аппаратуры. Микалекс — плотный материал, состоящий из мелкокристаллической природной или синтетической слюды и стекла. Характеризуется хорошими электроизоляционными св-вами. Тангенс угла диэлектрических потерь при частоте 10 Мгц и т-ре 20° С составляет (7—8)  $10^{-4}$ , диэлектр. проницаемость 7,5—9, удельное объемное сопротивление  $10^{12}$ — $10^{14}$  ом·см. Допустимая рабочая т-ра 550° С. Легко поддается механической обработке.

Цвет — от светло-серого до желтовато-серого. Шихтой служит слюда с размером частиц менее 10—15 мкм и стекло с размером зерен менее 3 мкм. Шихту нагревают до т-ры размягчения стекла (около 660° С), прессуют под давлением 700—900 кгс/см<sup>2</sup> в течение 30—40 мин и обжигают для снятия возникающих в стеклосвязке остаточных напряжений. Структура микалекса подобна структуре прессмikki. Микалекс применяют в радиотехнической и авиационной пром-сти в качестве изолятора.

Лит.: Лейзерзон М. С. Синтетическая слюда. М.—Л., 1962; Тресвятский С. Г., Пархоменко М. А., Кондратенко А. Д. Исследования в области получения микрокристаллических материалов слюдоподобной структуры. «Известия АН СССР. Неорганические материалы», 1965, т. 1, № 4.

А. Д. Кондратенко.

**СЛЮДЫ** — минералы класса силикатов. Отличаются слоистой структурой и сложным составом. Структура любой С. выводится из структуры талька или пиррофиллита, если в ней четвертую часть кремния заменить алюминием. При такой замене возникает слюдяной радикал  $[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}]$  и образуется свободный отрицательный заряд, компенсирующийся вхождением в структуру одновалентных катионов. Осн. элемент структуры С. — трехслойный пакет, состоящий из двух обращенных друг к другу вершинами тетраэдрических слоев и одного внутреннего (между тетраэдрическими слоями) октаэдрического слоя. Такие пакеты соединяются меж-

ду собой обычно одновалентными катионами (чаще калием) в общую структуру. Толщина слюдяного пакета в среднем 10 Å. Вследствие изоморфизма хим. состав С. весьма разнообразен. В них обнаружены практически все, за исключением короткоживущих, элементы периодической системы. Однако только 15—18 элементов содержатся в количестве, превышающем 1% (кислород, кремний, алюминий, железо, магний, калий, натрий, водород, кальций, марганец, ванадий и некоторые др.). Распределение элементов по структурным позициям выражается кристаллохим. ф-лой  $A_{1,0} \times (B_k C_n D_m) VI (OH, F)_2 [E_{4-p} Si_p O_{10}]_{IV}$ , где А — катионы, находящиеся между пакетами: калий, натрий, кальций, рубидий, цезий и свинец; В — литий и натрий; С — магний, двухвалентное железо, марганец, титан, цинк и олово; D — алюминий, трехвалентное железо, галлий и ниобий; Е — трехвалентное железо, алюминий, бор, бериллий и галлий;  $k = 0-2$ ;  $n = 0-3$ ;  $m = 0-2$ ;  $p = 2,5-4$ ; VI — катионы в шестерной координации (октаэдрический слой); IV — катионы в четвертной координации (тетраэдрический слой). С кристаллохим. точки зрения различают С. алюмосиликатные, феррисиликатные и силикатные. К алюмосиликатным относятся: флогопит, биотит, лепидомелан  $KFe_3^{+2} (OH)_2 [AlSi_3O_{10}]$ , мусковит, паргонит, циннвальдит и лепидолит. Феррисиликатные С.: тетраферрифлогопит  $KMg_3 (OH)_2 [FeSi_3O_{10}]$ , тетраферрибиотит  $K (Mg, Fe)_3 (OH)_2 [FeSi_3O_{10}]$  и тетраферрилленидомелан  $KFe_3^{+2} (OH)_2 [FeSi_3O_{10}]$ . К силикатным С. относятся: тайниолит, полилитониит  $K (Li, Al) (OH, F)_2 [Si_4O_{10}]$  и селадонит  $K (Mg, Fe^{+2}) Fe^{+3} (OH)_2 [Si_4O_{10}]$  (лепидомелан некоторые исследователи наз. аннитом, а полилитониит — лепидолитом). Наиболее распространены в природе биотит, флогопит, мусковит, лепидомелан, циннвальдит и лепидолит. Большинство С. кристаллизуются в призматическом виде симметрии моноклильной сингонии.

В целом же их тонкая кристаллическая структура, вследствие широкого развития *политипизма*, характеризуется большим разнообразием. Теоретически и экспериментально установлена возможность образования в С. шести простых политипных модификаций:  $1M$ ,  $2M_1$ ,  $2M_2$ ,  $2O$ ,  $3T$  и  $6H$  (шестая в природных образованиях не установлена). В пределах одного кристалла нередко наблюдаются сростки простых политипных модификаций. По степени заполненности октаэдрических позиций С. подразделяют на диоктаэдрические (напр., мусковит) и триоктаэдрические (биотит). Природные и искусственные С. образуются в виде чешуйчатых агрегатов и кристаллов различного облика. Наиболее часты кристаллы пластинчатого (вследствие преобладающего развития третьего пинакоида) и столбчатого (из-за призматических форм вертикального пояса) обликов. Очертания кристаллов в плоскости (001) обычно гексагональные. Кристаллы нередко сдвойникованы по слюдяному и хлоритовому законам. Слонистый характер структуры С. обуславливает резкую *анизотропию* св-в в перпендикулярном и параллельном слоям направлениях. Прочная связь внутри пакетов и слабая между пакетами определяют весьма совершенную по (001) спайность, вследствие к-рой кристаллы легко расщепляются на гладкие пластинки любой толщины. Перпендикулярно плоскости (001) спайность значительно слабее (см. *спайность минералов*). Аналогично проявляются и другие св-ва. Цвет С. определяется составом и изменяется в широких пределах. *Плеохроизм* сильный только в окрашенных разностях, причем в алюмосиликатных и силикатных С. он отличается макс. адсорбцией для направления колебаний параллельно спайности, а в ферросиликатных С. — для направления колебаний перпендикулярно спайности. Большинство С., за исключением политипных  $3T$  и  $6H$ , двухосны. Двупреломление, как правило, небольшое, угол оптических осей от 0 до  $50^\circ$ . В диоктаэдрических разностях он обычно больше, чем в

триоктаэдрических. *Твердость* от 2 до 4. Первая цифра больше характерна для пинакоида (001), вторая — для граней вертикального пояса. При ударе (давлении) на плоскости (001) возникает характерная фигура удара (давления) — шестилучевая звезда, по к-рой можно определить кристаллографическую и оптическую ориентацию кристалла или пластинки. С. отличаются относительно высокой прочностью на разрыв (до  $5000 \text{ кгс/см}^2$ ) и на сжатие (до  $12\,000 \text{ кгс/см}^2$ ), высокой упругостью и гибкостью, хорошими электроизоляционными свойствами. Образуются в различных условиях, однако осн. пром. месторождения связаны с *пегматитами* и контактово-метасоматическими процессами. С. — главные породообразующие минералы большинства изверженных метаморфических и некоторых осадочных пород. Получают их из фтористых расплавов, реже — *кристаллизацией* (при высоких давлениях) из растворов. С. — незаменимые диэлектрики. Особенно широкое применение находят листовые выделения, в частности мусковит и флогопит. Мелкую С. используют в строительстве, при изготовлении красок, декоративных материалов и др. См. также *Гидрослюда*.

Лит.: Слюда СССР. М. — Л., 1937; Марков П. Н., Лашев Е. К. Слюда, в. 1. М. — Л., 1948; Гинзбург А. И., Берхин С. И. О составе и химической конституции литиевых слюд. В кн.: Труды Минералогического музея АН СССР, в. 5. М., 1953; Лейзерзон М. С. Синтетическая слюда. М. — Л., 1962; Лазаренко Е. К. Курс минералогии. М., 1971; Вопросы геологии и минералогии слюд. Пер. с англ. М., 1965; Дир В. А., Хауи Р. А., Зусман Дж. Породообразующие минералы, т. 3. Пер. с англ. М., 1966. В. И. Павлович.

**СМАЛЬТА** (нем. *Smalte*) — непрозрачное цветное стекло. С. изготавливали еще в Древнем Египте, Риме и Греции. Она стойка к атм. воздействиям, веками не теряет своего вида и свежести красок. Различают С. из цветного *глушеного стекла*, а также золотую и серебряную. Глушеную С. изготавливают из расплавленной стеклянной массы или из цветных стеклянных тонкоизмельченных порошков. Матовость излома С. (напоминающего живописные краски) достигается *кристаллизацией*. При изготовлении С. из стеклянной



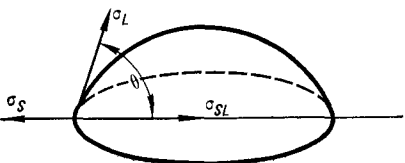
массы стекла свинцового состава, заглушенные окислами сурьмы, олова и мышьяка, сплавляют с различными красителями и формуют плитки. При получении С. из стекланных порошков цветное стекло варят в ванной печи, гранулируют, сушат, размалывают в шаровой мельнице, замачивают порошок, прессуют из порошка плитки, обжигают и отжигают. Смешиванием порошков разных окрасок получают множество цветовых оттенков. Глушат С. соединениями фтора и фосфора. Размер плиток  $100 \times 120$ , толщина 10—15 мм. Золотая и серебряная С. состоят из двух слоев стекла: бесцветного (толщиной 0,5—1,0 мм) и бесцветного или глушеного (толщиной 5—15 мм); между стеклами прокладывают тонкие листы золота (0,0001 мм) или серебра. С. используют для создания мозаичных картин.

Лит.: Селезнев В. И. Смальты и их выделка. М., 1928; Качалов Н. Стекло. М., 1959; Справочник по производству стекла, т. 1. М., 1963. М. А. Царицын.

**СМАЧИВАНИЕ** — проявление взаимодействия жидкости с поверхностью тела. Наблюдается на границе трех фаз (сред), одна из к-рых в наиболее характерном случае — твердое тело, а две другие — несмешивающиеся жидкости или жидкость и газ. С. вызывает искривление поверхности жидкости у поверхности твердого тела (напр., образование сферичного мениска в капиллярной трубке), растекание жидкости по поверхности или пропитывание пористых тел и порошков, определяет форму капли на твердой поверхности в окружении газа или другой жидкости и пр. С. часто рассматривают как результат межмолекулярного (ван-дер-ваальсового) взаимодействия в зоне контакта трех фаз. Однако во многих

случаях, напр. при соприкосновении жидких металлов с твердыми металлами, окислами, углеродом (графитом, алмазом) и др., С. обусловлено не столько межмолекулярным взаимодействием, сколько образованием хим. соединений, твердых и жидких растворов, диффузионными процессами в поверхностном слое смачиваемого тела. Мерой С. может служить краевой угол  $\theta$  между смачиваемой поверхностью и поверхностью жидкости на периметре С. — линии, ограничивающей площадь контакта жидкости с поверхностью (рис.). Величиной краевого угла оценивают также *лиофильность* и *лиофобность* поверхностей по отношению к той или иной жидкости. Поверхность считают *лиофильной*, если жидкость растекается по ней, т. е. происходит частичное ( $0 < \theta < 90^\circ$ ) или полное ( $\theta \rightarrow 0^\circ$ ) смачивание. Поверхность *лиофобна*, если растекание не происходит ( $\theta > 90^\circ$ ). Краевой угол зависит от соотношения сил сцепления молекул жидкости с молекулами или атомами смачиваемого тела (см. *Адгезия*) и сил сцепления молекул жидкости между собой (см. *Когезия*), характеризующих соответственно обратной работой адгезии  $W_A$  и работой когезии  $W_C$ . При  $W_A < W_C$  всегда  $\theta > 0^\circ$ , причем с увеличением отношения  $W_A/W_C$  смачивание улучшается. Разность  $S = W_A - W_C$  наз. коэффициентом растекания. При термодинамически обратимом смачивании  $S < 0$ , однако при хим. взаимодействии или иных необратимых процессах в зоне контакта фаз возможно  $S > 0$ . Если твердое тело соприкасается одновременно с двумя несмешивающимися жидкостями, происходит избирательное С. Тончайший слой вещества, возникший на поверхности в результате *адсорбции* или хим. реакции, может коренным образом изменить характер С. Эффективными регуляторами С. являются поверхностно-активные вещества, к-рые могут как улучшать, так и ухудшать С. При измерении краевых углов часто наблюдается т. н. гистерезис С. — задержка в установлении равновесных краевых

Капля на твердой плоской поверхности. Стрелками показано направление действия сил поверхностного натяжения на периметре смачивания — линии соприкосновения трех фаз;  $\theta$  — краевой угол.



углов. Различают кинетический (динамический) и статический гистерезис С. Первый выражается разностью краевых углов натекания и оттекания при перемещении жидкости по поверхности твердого тела, второй — разностью краевых углов равновесного и измеренного в данный момент времени. Причины гистерезиса — шероховатость поверхности, особенности структуры поверхностного слоя, релаксационные процессы в жидкой фазе и др. С. играет первостепенную роль в различных металлургических процессах, при диспергировании твердых тел в жидкой среде, *металлизации* неметаллических материалов. К полному С. стремятся при крашении и стирке текстильных изделий, произ-ве фотографических материалов (напр., фотопленки), нанесении лакокрасочных покрытий, *лужении*, *пайке*, *сварке*, амальгамировании (см. *Амальгама*) и т. д. Низкое С. необходимо для водостойких покрытий, непроемокаемых тканей, «незагрязняемых» поверхностей. В нек-рых случаях, напр. при флотации и эмульгировании с использованием твердых эмульгаторов, краевые углы сохраняют в определенном интервале значений.

Лит.: Ребиндер П. А. [и др.]. Физико-химия флотационных процессов. М.—Л.—Свердловск, 1933; Найдич Ю. В. Контактные явления в металлургических расплавах. К., 1972; Зимои А. Д. Адгезия жидкости и смачивание. М., 1974; Адам Н. К. Физика и химия поверхностей. Пер с англ. М.—Л. 1947; Adamson A. W. Physical chemistry of surfaces. New York, 1967.

Л. А. Шич, Е. Д. Шукин.

**СОБСТВЕННЫХ КОЛЕБАНИЙ МЕТОД ДЕФЕКТОСКОПИИ** — метод *дефектоскопии*, основанный на зависимости частоты колебаний, возбуждаемых в изделии, от наличия дефектов. Поскольку частоты собственных колебаний тел лежат обычно в звуковом диапазоне, С. к. м. д. известен как один из методов *акустической дефектоскопии*. Для осуществления контроля исследуемое изделие устанавливают на опорах, расположенных в узлах колебаний, и возбуждают в нем колебания ударным (ручным либо механизированным ударником) или непрерывным (электрохимическим

возбудителем в сочетании с генератором переменной частоты) способом. Непрерывное возбуждение упрощает контроль, обеспечивая заданную частоту колебаний, и повышает его точность, особенно если колебания затухают быстро. Изменяя частоту собственных колебаний, по частотным уравнениям определяют наличие в изделии трещин и др. дефектов. Расчетным путем можно также определить одну из характеристик изделия (длину, ширину, толщину, диаметр, модуль упругости, коэфф. Пуассона, плотность), если известны остальные. Для С. к. м. д. используют дефектоскопы ИАД-2 и ИАД-3, позволяющие выявлять *расслоения* порядка  $15 \text{ мм}^2$ , а также контролировать (спец. датчиком) крупногабаритные изделия. Метод собственных колебаний применяют для контроля абразивных инструментов, в ходе к-рого определяют наличие и размеры трещин, а по косвенным параметрам — твердость. Этим методом контролируют также качество клеевых и паяных конструкций (металлы с металлом, металл с пластмассой и др.).

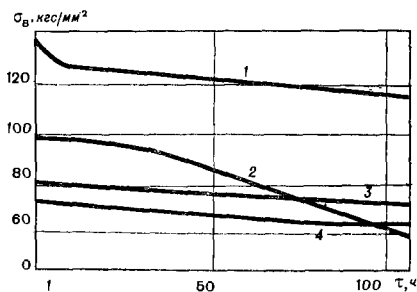
Лит.: Денель А. К. Дефектоскопия металлов. М., 1972; Неразрушающие испытания (Справочник), кн. 2. Пер с англ. М.—Л., 1965.

А. Ф. Богданова, С. А. Божко.

**СОВМЕСТИМОСТЬ МАТЕРИАЛОВ** — свойство разнородных материалов или компонентов *композиционных материалов* образовывать прочное неразъемное соединение, стабильно выполняющее заданные функции в течение установленного времени. С. м. рассматривают в аспектах физ.-хим. (обеспечение прочной связи в результате смачивания, схватывания в твердой фазе или спекания, предупреждение недопустимого развития взаимодействия типа растворения и реакционной диффузии) и физ.-мех. (распределение и снижение уровня внутренних напряжений термического и мех. происхождения, формирование рационального соотношения между деформационным упрочнением компонентов и способностью их к релаксации напряжений). В зависимости от типа хим. связи и характера взаимодействия контактируемые материалы проявляют различную совместимость (рис.). Различают полностью совместимые, огра-

ниченно совместимые и несовместимые материалы. К полностью совместимым относятся материалы либо с неограниченной растворимостью, либо образующие *твердые растворы* со св-вами, удовлетворяющими требованиям, предъявляемым к композиционным материалам. Материалы с ограниченной растворимостью, образующие промежуточные фазы типа хим. соединений, эвтектических или эвтектоидных смесей, со св-вами, приемлемыми лишь для ограниченных условий эксплуатации, относятся к ограниченно совместимым. Несовместимые — материалы, образующие промежуточные соединения и фазы с очень низкими мех. или спец. св-вами. Получить из них композиционный материал либо вообще не удастся, либо он непригоден даже для ограниченных условий службы. Степень развития физ.-хим. взаимодействия между материалами определяется как их природой, так и температурно-временными и силовыми условиями технологических процессов. Образование или рост нежелательных промежуточных фаз, что определяет степень С. м., ограничивают и даже исключают рациональным выбором процесса и его параметров. Вследствие этого С. м. является и технологическим св-вом. Существуют процессы, позволяющие, напр., сократить длительность контактного взаимодействия до  $10^{-6}$  сек (сварка

Зависимость прочности на растяжение от продолжительности выдержки в условиях повышенных температур, характеризующая совместимость материалов: 1 — композиционный материал с основой из алюминия, армированный волокнами бора (т-ра  $300^{\circ}\text{C}$ ); 2 — то же (при т-ре  $500^{\circ}\text{C}$ ); 3 — композиционный материал с основой из алюминия, армированный волокнами борсика (т-ра  $300^{\circ}\text{C}$ ); 4 — то же (при т-ре  $500^{\circ}\text{C}$ ).



и прессование взрывом), до  $10^{-3}$  сек (плазменное напыление) или понизить давление и т-ру (прессование и прокатка в режимах *сверхпластичности*, прессование в условиях контактного плавления). Если выбором процесса проблему совместимости решить нельзя, используют спец. переходные технологические покрытия или *барьерные слои*, препятствующие развитию *диффузии* и др. обменных явлений как при получении, так и последующей эксплуатации материала. Такими барьерами являются, напр., покрытия из карбида кремния на борных волокнах, к-рыми армируют *титана сплавы* и *алюминия сплавы*, предназначенные для эксплуатации при повышенных т-рах; промежуточные прослойки ванадия, если сталь соединяют с титаном; *никеля сплавы*, если аустенитные стали сваривают с перлитными. Оценивая степень С. м., учитывают метастабильность состояния материалов, обусловленную либо их высокодисперсным строением, либо высокими скоростями изменения т-ры. На *диаграммах состояния* в этом случае *критические точки* областей фазового равновесия значительно сдвигаются. Сдвиг этот обусловлен существенным влиянием *поверхностной энергии* на общую свободную энергию взаимодействия фаз. Так, у нек-рых углеродных материалов с высокодисперсным фрагментарным строением дополнительная энергия составляет несколько килокалорий на моль, что может способствовать снижению т-ры образования *эвтектик* в контакте с жидкими карбидообразующими металлами (никелем, цирконием и др.) на несколько десятков и даже сотен градусов в ряду пирографит — углерод — кокс. Эффективным средством борьбы с подобным явлением служит *пассивирование* поверхности углеродного материала нанесением тонкого слоя атомарного пироуглерода из газовой фазы. Чтобы подавить рост нежелательных фаз, используют также термokinетические факторы. Материалы после пассивирования поверхности пригодны для последующей эксплуатации в ограниченных температурно-временных условиях.

Оценивая степень С. м. в физ.-мех. аспекте, учитывают условия формирования макроскопических и микроскопических внутренних деформаций и напряжений, их влияние на работоспособность композиционных материалов. Макроскопические напряжения связаны со значительным различием модулей упругости, коэфф. термического расширения и коэфф. Пуассона. Чтобы оценить величину и характер распределения деформаций и напряжений термического и мех. происхождения (в основном для упругой области), используют численные методы расчета, основанные на методе конечных элементов. Экспериментальные методы определения макронапряжений связаны с использованием методов фотоупругости, муаровых полос и лазерной голографии. Расчетная оценка микронапряжений у границы между материалами дается на основе анализа напряжений от скопления стенок краевых дислокаций с учетом влияния сил зеркального изображения. Для материалов, упрочненных дисперсными частицами, используют расчетные модели оценки микронапряжений при взаимодействии дислокаций с этими частицами. В качестве экспериментальных методов определения микронапряжений и деформаций применяют рентгеновский анализ и электронно-микроскопический анализ. Физ.-мех. аспект С. м. оценивают по влиянию хрупких прослоек и напряжений на работоспособность композиционных материалов. Для этого используют как стандартные методы мех. испытаний и неразрушающих методов контроля, так и специальные, напр. термоциклирование, акустическую эмиссию. Материалы, характеризующиеся рациональным сочетанием совместимых компонентов, отличаются уникальными св-вами. Наиболее ценны из них материалы на основе сплавов алюминия, титана и никеля, армированные высокомодульными и высокопрочными волокнами бора, борсика, карборунда, проволокой из вольфрама сплавов и т. д. Если объемная часть волокон составляет 40—60%, мех. св-ва таких материалов значительно выше, чем распространенных

высокопрочных и жаропрочных сталей и сплавов.

Лит.: Гегузин Я. Е. Физика спекания. М., 1967; Найдич Ю. В. Контактные явления в металлических расплавах. К., 1972; Шоршоров М. Х. Проблема совместимости при разработке композиционных материалов с металлической матрицей, упрочненных высокомодульными волокнами. — Еременко В. И. Расчет напряжений от скопления стенок краевых дислокаций в двухфазном материале. В кн.: Волокнистые и дисперсноупрочненные композиционные материалы. М., 1976. М. Х. Шоршоров.

СОДА,  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  — минерал класса карбонатов. Хим. состав (%):  $\text{Na}_2\text{O}$  — 21,6;  $\text{CO}_2$  — 15,4;  $\text{H}_2\text{O}$  — 63,0. Структура островная, сингония моноклинная, вид симметрии призматический. Образует таблитчатые кристаллы, зернистые агрегаты и плотные скопления, а также корки, лучистые и волокнистые выделения, выцветы и налеты. Кристаллы имеют форму ромбоидальных табличек по (010). Двойники по (001). Спайность совершенная по (001) и несовершенная по (010) (см. Спайность минералов). Плотность 1,46—1,47 г/см<sup>3</sup>. Твердость 1,0—1,5. Хрупкий. Бесцветный, белый, желтоватый, серый (см. Цвет минералов). Прозрачный. Блеск стеклянный (см. Блеск минералов). Излом раковистый (см. Излом минералов). Легко растворяется в воде; в сухом воздухе теряет часть воды, превращаясь в моногидрат (термонаитрит). При воздействии на С. соляной к-ты выделяется углекислый газ. Двухосный, отрицательный;  $2V = 71^\circ$ . Показатели преломления:  $n_g = 1,440$ ;  $n_m = 1,425$ ;  $n_p = 1,405$ ;  $n_g - n_p = 0,035$ . Кристаллизация С. в пром. масштабах происходит в озерах, рапа к-рых обогащена натрием и углекислым газом; в осенне-зимний период, когда т-ра понижается, образуются слои мощностью до 20 см. С. встречается также в виде выцветов на поверхности вулканических лав. Ассоциирует с галитом, мирабилитом, троней, гейлосситом, термонаитритом, кальцитом. Искусственная С. кристаллизуется из водных растворов при т-ре ниже  $32^\circ\text{C}$  в виде больших прозрачных моноклинных кристаллов. С. используют для получения едкой щелочи, в цветной металлургии, в стеклянной пром-сти, мыловарении.

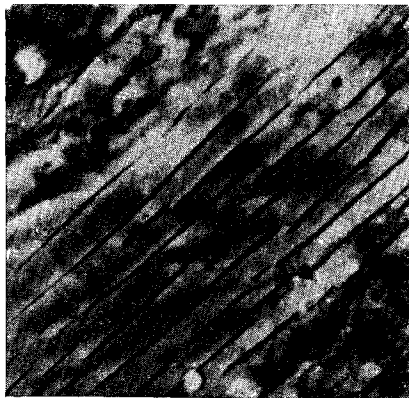
Лит.: Дзенс-Литовский А. И. Методы комплексного исследования и раз-

седки озерных соляных месторождений (соляных озер). Л., 1957; Бетехтин А. Г. Курс минералогии. М., 1961; Поваренных А. С. Кристаллохимическая классификация минеральных видов. К., 1966; Дэна Дж. Д. [и др.] Система минералогии, т. 2, полутом 1. Пер. с англ. М., 1953; Винчелл А. Н., Винчелл Г. Оптические свойства искусственных минералов. Пер. с англ. М., 1967; Костов И. Минералогия. Пер. с англ. М., 1971.

О. И. Петриченко.

**СОДАЛИТ** (от *soda* и греч. λίθος — камень),  $\text{Na}_8\text{Cl}_2 [\text{AlSiO}_4]_6$  — минерал класса *силикатов*. Разности: гидросодалит (содержит определенное количество воды и гидроксильные), гакманит (содержит до 0,5% S). Хим. состав (%):  $\text{SiO}_2$  — 37,2;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  — 31,6;  $\text{Na}_2\text{O}$  — 19,2;  $\text{NaCl}$  — 12,0. Примеси: калий, кальций, железо, сера и вода (0, n%). Структура каркасная, сингония кубическая, вид симметрии гексоктаэдрический. Кристаллы редки, додекаэдрического габитуса. Обычно образует сплошные зернистые массы. Двойники по (111). Спайность по (110) несовершенная до ясной (см. *Спайность минералов*). Плотность 2,3 г/см<sup>3</sup>. Твердость 5,5. Розоватый, светло-красный, желтый, густо-голубой, зеленоватый минерал. В шлифах обычно бесцветный, реже — светло-розовый или голубой (см. *Цвет минералов*). В тонких сколах прозрачен. Изотропный, редко обнаруживает слабую *анизотропию*;  $n = 1,483-1,487$ . Обладает электрооптическим эффектом — *двупреломлением* при приложении разности

Сорбит закалки в стали марки Ст.45 (т-ра изотермической выдержки 600° С); темные полосы — цементит, светлые участки — феррит,  $\times 14\ 500$ .



потенциалов. Под действием ультрафиолетового облучения С. обнаруживает оранжевую люминесценцию, а некоторые разности его — обратимый фотохромизм: глубокую лиловую окраску, исчезающую под действием видимого света. Окрашивание связано с электронно-дырочными центрами. С., содержащий воду, обладает адсорбционными и другими св-вами типичных *цеолитов*. С. встречается в *печелиновых сиенитах* и некоторых др. глубинных и вулканических, а также метасоматических горных породах. Генезис — магматический, гидротермально-метасоматический. С. — *породообразующий минерал*. Получен гидротермальным синтезом (т-ра 250—450° С), спеканием соответствующих количеств компонентов (при т-ре 700—1050° С), а также нагреванием *мусковита* или *каолинита* с содой и хлористым натрием при т-ре 500° С. Окрашенные разности С. используют как поделочный и декоративный камень. Перспективно также его использование в оптическом произ-ве (оптические затворы, модуляторы света) и в качестве сорбционного материала.

Лит.: Шалдин Ю. В. [и др.]. Электрические и оптические свойства монокристаллов содалита. «Кристаллография», 1965, т. 10, в. 4; Лазаренко Е. К. Курс минералогии. М., 1971; Дир У. А., Хауи Р. А., Зусман Дж. Породообразующие минералы, т. 4. Пер. с англ. М., 1966; Ходжсон У., Бринен Дж., Уильямс Е. Исследование фотохромных содалитов методом электронного спинового резонанса. В кн.: Физика минералов. Пер. с англ. М., 1971.

А. А. Вальтер.

**СОРБИТ** [по имени А. А. ученого Г. Сорби (H. Sorby)] — структурная составляющая стали, представляющая собой смесь *феррита* и *цементита* с межпластинчатым расстоянием 0,2—0,4 мкм. Относится к перлитным структурам, отличается от перлита более тонкодисперсным строением. Образуется в результате распада переохлажденного *аустенита* при т-ре перлитного превращения (650—600° С) как в изотермических условиях, так и при непрерывном охлаждении со скоростью неск. десятков градусов в минуту. Твердость 230—330 НВ. Различают С. закалки и отпуска. С. закалки (рис.) возникает

непосредственно из переохлажденного аустенита (см. также *Закалка*). С. отпуска получают в процессе высокотемпературного ( $450 - 650^{\circ}\text{C}$ ) *отпуска* закаленной стали. Такой С., при равной с С. закалки твердостью, более пластичен и вязок, поскольку цементит в нем имеет форму коротких пластин с закругленными краями или даже сфероидальную. Стали с сорбитной структурой прочны и износостойки, используются для изготовления тяжелонагруженных изделий. См. также *Сорбитизация*.

Лит.: Металловедение и термическая обработка стали. Справочник, т. 1. М., 1961; Новиков И. И. Теория термической обработки металлов. М., 1974; Гудремон Э. Специальные стали, т. 1. Пер. с нем. М., 1966. В. П. Кочешков.

**СОРБИТАЦИЯ** — превращение исходной структуры стали в структуру *сорбита*. Осуществляется нагревом выше верхней критической точки доэвтектоидных (см. *Эвтектоид*) и выше нижней критической точки заэвтектоидных сталей, выдержкой при этих т-рах и последующим их охлаждением со скоростью, обеспечивающей получение сорбита. Придает стали повышенную прочность и износостойкость. Размер и форма частиц *цементита*, входящих в состав сорбита, зависят соответственно от т-ры превращения *аустенита* и т-ры нагрева (*аустенитизации*). Если сталь нагревать до т-ры  $A_{c3}$  и охлаждать со скоростью, обеспечивающей образование сорбита, аустенит превращается в пластичный сорбит. Нагрев же до т-ры ниже  $A_{c3}$  при соответствующем охлаждении ведет к образованию структуры зернистого сорбита. Структуру сорбита можно получить также при высокотемпературном ( $500 - 680^{\circ}\text{C}$ ) *отпуске* закаленной стали. Мех. св-ва закаленных и высокоотпущенных сталей значительно выше, чем сталей отожженных (см. *Отжиг*) или нормализованных (см. *Нормализация* в термообработке) на сорбитную структуру, что объясняется различным строением сорбита отпуска (цементит получается при распаде *мартенсита* и имеет зернистую форму) и сорбита *закалки* (цементит получается при распаде аустенита и имеет пластинчатую форму).

Лит.: Кащенко Г. А. Основы металлостроения. М.—Л., 1959; Гуляев А. П. Металловедение. М., 1966; Лахтин Ю. М. Металловедение и термическая обработка металлов. М., 1976; Гудремон Э. Специальные стали, т. 1—2. Пер. с нем. М., 1966. Ц. С. Ландо.

**СОРБЦИЯ** (от лат. sorbeo — поглощаю) — поглощение вещества из окружающей среды твердыми или жидкими телами. Поглощающее тело (поглотитель) наз. *сорбентом*, поглощаемое вещество — *сорбатом*, или сорбтивом. Виды С.: абсорбция, адсорбция, хемосорбция и капиллярная конденсация. А б с о р б ц и я — поглощение сорбата (точнее — абсорбата) всем объемом сорбента (точнее — абсорбента). При абсорбции молекулы абсорбата диффундируют (см. *Диффузия*) через поверхность раздела фаз и распространяются по объему абсорбента, внедряясь между молекулами или узлами кристаллической решетки. Если абсорбент — жидкое тело, то абсорбция из газовой фазы тождественна растворению, а абсорбция из несмешивающейся жидкой фазы — экстракции. Поглощение газов металлами, а также некоторыми другими материалами наз. *окклюзией* (см. также *Абсорбция*). А д с о р б ц и я — поглощение сорбата (точнее — адсорбата) поверхностью сорбента (точнее — адсорбента). При физической, т. е. не сопровождающейся хим. превращениями, адсорбции молекулы адсорбата удерживаются у поверхности силами межмолекуляр. взаимодействий. Они образуют адсорбционный слой толщиной в одну (мономолекулярная адсорбция), две или несколько молекул (полимолекулярная адсорбция), сохраняя способность диффундировать вдоль поверхности и покидать ее вследствие теплового движения (см. *Десорбция*). Энергия связи адсорбированных молекул с поверхностью адсорбента при физ. адсорбции обычно составляет несколько *ккал/моль* (см. *Адсорбция*). Х е м о с о р б ц и я — поглощение сорбата с образованием различных химических соединений в объеме или поверхности сорбента. Хемосорбция обычно сопровождается тепловым эффектом в несколько десятков, иногда сто и более *ккал/моль* (см. также

**Хемосорбция** — конденсация — конденсация пара в узких порах и микрополостях твердого сорбента. При адсорбции в порах сорбента слой адсорбированного вещества образует вогнутый мениск, над к-рым давление насыщенного пара  $p_m$  ниже давления насыщенного пара над плоской поверхностью  $p_s$ . Поэтому при  $p_s > p > p_m$

**СПАЙНОСТЬ МИНЕРАЛОВ**  
туре к высокохромистым сталям (табл. 1, 2). Микроструктура С. состоит из *звтектики* и кристаллов сложных карбидов хрома и железа. С. поставляют в виде прутков (диаметром 6—7 и длиной 400—450 мм) или крупных (с размерами осн. частиц от 0,02 до 1,25 мм) и мелких (от 0,04 до 0,02 мм) порошков. Его

Таблица 1. Химический состав сормайт

Марка	Содержание элементов, %							
	Fe	Cr	Ni	C	Si	Mn	S	P
Сормайт № 1	Основа	25—31	3—5	2,5—3,3	2,8—4,2	До 1,5	До 0,08	До 0,08
Сормайт № 2	»	13—17	1,3—2,5	1,5—2,0	1,5—2,2	1,0	До 0,07	До 0,07

поглощаемый пар конденсируется в порах сорбента, резко увеличивая его поглотительную способность (сорбционную емкость). Капиллярная конденсация происходит лишь при смачивании сорбента жидким конденсатом. В реальных сорбционных процессах различные механизмы С. обычно действуют одновременно, причем часто осложняются побочными явлениями. С. лежит в основе важнейших процессов хим. и нефтехим. технологии, очистки газов и жидкостей от примесей, извлечения ценных продуктов из пром. отходов. С. используют в металлургии, при произ-ве строительных и конструкционных материалов, в вакуумной и др. областях техники. Сорбционные методы разделения веществ составляют основу *хроматографического анализа*.

Лит.: Рамм В. М. Абсорбция газов. М., 1966; Киселев А. В., Яшин Я. И. Газо-адсорбционная хроматография. М., 1967; Касаткин А. Г. Основные процессы и аппараты химической технологии. М., 1973; Трепнел Б. Хемосорбция. Пер. с англ. М., 1958; Бур Я. де. Динамический характер адсорбции. Пер. с англ. М., 1962. Л. А. Шич.

**СОРМАЙТ** — высокоуглеродистый и высокохромистый сплав на основе железа. Разработан в СССР (Сормовский завод) в 30-х гг. Используют сормайт № 1 — заэвтектический сплав, близкий по составу и структуре к высокохромистым чугунам, и сормайт № 2 — доэвтектический сплав, близкий по составу и струк-

наплавляют на инструменты (пуансоны, матрицы и др.), на детали, подвергающиеся абразивному изнашиванию (лемехи, ножи бульдозеров и грейдеров, листы угольных транспортеров, шнеки цементных насосов, молотки дробилок, лопатки и плиты дробометных барабанов и др.) и эксплуатируемые при повышенной т-ре в среде агрессивных газов (напр., на детали засыпных аппаратов доменной печи). Прутковый сормайт

Таблица 2. Свойства сормайт

Марка	$\sigma_{\text{ц}}^{\text{т}} / \text{кгс/мм}^2$	$\alpha \cdot 10^{-6} / \text{град}^{-1}$	$t_{\text{пл}} / ^\circ\text{C}$	$\rho, \text{г/см}^3$	HRA
Сормайт № 1	70	12	1275	7,4	>75
Сормайт № 2	110	13	1300	7,6	>70

наплавляют электродуговым методом или с помощью газопламенной горелки, порошковый сормайт — обычно с помощью токов высокой частоты. Хим. состав С. приведен в ГОСТе 11545—65. См. также *Наплавочные материалы*.

Лит.: Современные методы наплавки и наплавочные материалы. К., 1975.

**СПАЙНОСТЬ МИНЕРАЛОВ** — свойство кристаллических минералов раскалываться при механическом воздействии по определенным кристаллографическим плоскостям (плоскостям спайности) с образованием

гладких поверхностей. Плоскости спайности, как и грани кристаллов, обозначаются символами —  $(nkl)$ . Число равнозначных плоскостей С. м. — простых форм спайности — определяется симметрией кристалла и ориентацией плоскости спайности по отношению к элементам симметрии. Оно равно числу граней (если нет параллельных граней) или половине граней (при наличии параллельных граней) соответствующей простой формы кристалла (одна плоскость спайности — по моноэдру или пинакоиду, две — по ромбической или тетрагональной призме, три — по кубу, четыре — по октаэдру или тетраэдру, шесть — по ромбододекаэдру и т. д.). Кристаллы одного и того же минерала могут обладать спайностью по одной системе плоскостей (одна простая форма С. м.) или по разным системам (несколько простых форм С. м.), а могут и вообще не обладать ею. Иногда спайные выколки образуют многогранник, форма которого отличается от формы роста кристалла. Так, кристаллы *флюорита*, обычно встречающиеся в форме куба, образуют спайные выколки в виде октаэдра — спайность по  $(111)$ . С. м. характеризует *анизотропию* хрупкого разрушения кристаллов, как тел, образующихся по закону пространственной решетки и обладающих определенной кристаллической структурой. В отличие от аморфных тел, в кристаллах ориентация направлений хрупкого разрушения определяется не только направлением приложения нагрузки, но и особенностями кристаллической структуры, анизотропией сил, действующих между атомами, ионами или молекулами. Для резко гетеродесмичных слоистых структур характерна спайность по пинакоиду, параллельному слоям структуры; в гомеополярных координационных структурах плоскости спайности распространяются между наиболее удаленными друг от друга плоскостями (плоскостями с наибольшей ретикулярной плотностью); в гетерополярных координационных структурах спайность возникает тогда, когда существуют соседние пары одноименно заряженных сеток с боль-

шой ретикулярной плотностью. С. м. не разделяет радикалы, она выражена тем резче, чем больше расстояние между плоскими сетками. Кроме межплоскостных расстояний, важное значение в возникновении С. м. имеет теснота связи в кристаллической структуре. Так, в *сфалерите* наибольшее расстояние между плоскостями  $(111)$ , а спайность проявляется по направлению  $(110)$ . В зависимости от легкости расщепления и совершенства скола различают спайность весьма совершенную, совершенную, среднюю, несовершенную и весьма несовершенную. Если спайность весьма совершенная, кристалл колется на тончайшие пластинки с зеркальной поверхностью (*слюды, гипс*). При совершенной спайности (в *кальците, галите, галените*) кристаллы в любом месте колется по определенным направлениям, образуя ровные поверхности; неправильный излом (см. *Излом минералов*) наблюдается крайне редко. Если спайность средняя, то при расколе кристалла образуются как ровные спайные поверхности, так и неровные поверхности излома (*полевые шпаты, роговая обманка*). При несовершенной спайности ровные спайные поверхности редки, при разломе чаще всего образуется неправильный излом (*берилл, апатит*). Если спайность весьма несовершенная, кристалл практически всегда колется по неровной поверхности излома (*кварц, касситерит*). В различных направлениях спайность одного и того же кристалла может быть одинаковой или разной по степени совершенства. Степень совершенства С. м. может измениться в результате появления различного типа дефектов (ориентированных определенным образом включений, *вакансий*, дислокационных напряжений и т. д.), поэтому у некоторых кристаллов появляются не свойственные им плоскости мех. разрушения, к-рые в отличие от плоскостей спайности наз., плоскостями отдельности (напр., плоскости отдельности по ромбоэдру у некоторых *корундов*). Характеризуя условия образования минерала, плоскости отдельности (являясь типоморфным признаком) иногда дают возмож-



ность установить условия его происхождения. С. м. используют при кристаллооптическом анализе и рентгеновском анализе минералов, позволяя получить определенным образом ориентированные препараты для исследования, а также для использования в технике (кристаллические текстуры). Прочность кристаллических материалов во многом зависит от наличия или отсутствия спайности. С. м. устанавливают с помощью мех. воздействия, а также быстрого нагрева или охлаждения кристаллов, сильно или слабого по отношению к термическому расширению. Наличие сильно выраженной спайности мешает использовать в оптике такие кристаллические материалы, как кальцит, *барит* и др. С. м. можно установить в кристалле или в приготовленном из него микроскопическом препарате либо при помощи ориентации *трещин*, возникших при мех. воздействии. Количественное определение совершенства С. м. (осуществляемое в измеренном препарате при исследовании на поляризационном микроскопе) основано на статистическом анализе распределения различных ориентаций спайных выделений, возникших в результате дробления кристалла (растирация в ступке). Лит.: В у л ь ф Г. В. О природе спайности кристаллов. «Журнал русского физико-химического общества», 1923, т. 55. Физический отдел, в. 1—3; Белов Н. В., К л а с с е н - Н е к л ю д о в а М. В. О характере разрушения кристаллов (явления спайности и отдельности). «Журнал технической физики», 1948, т. 18, в. 3; Т а т а р с к и й В. Б. Количественное изучение степени совершенства спайности кристаллов. «Ученые записки Ленинградского университета», № 178. Серия геологических наук, 1954, в. 4; П о в а р е н н ы х А. С. Твердость минералов. К., 1963; Ю ш к и н Н. П. Механические свойства минералов. Л., 1971.

В. А. Франк-Каменецкий.

**СПЕКАЕМОСТЬ** — свойство свободного насыпанного или уплотненного порошкообразного материала образовывать при нагреве поликристаллическое тело. Технологическая операция превращения порошкового материала в поликристаллическое тело, обладающее большей или меньшей пористостью и достаточной мех. прочностью, наз. спеканием. Осуществляется она на воздухе или в защитной газовой среде при  $t$ -ре, как правило, не ниже 0,6—0,7 от абсолютной  $t$ -ры плавления материа-

ла. Физ. и физико-хим. процессы, протекающие в дисперсной системе при спекании, отличаются большой сложностью и многообразием. Главным, что обуславливает спекание, является избыточная свободная *поверхностная энергия* системы. Тенденция к уменьшению этой энергии приводит к возникновению т. н. лапласовского капиллярного давления, под действием к-рого образуются контакты между частицами порошка и уменьшается пористость. В общем случае капиллярное давление обратно пропорционально среднему размеру частиц порошка, поэтому характеристика дисперсности в значительной степени определяет его спекаемость. При высокой  $t$ -ре под действием капиллярного давления происходит течение твердого вещества, обусловленное термически активируемыми перемещениями атомов. Для аморфных твердых тел (стекол) характерно вязкое течение с постоянным значением коэфф. вязкости при заданной  $t$ -ре. Механизмы течения кристаллических тел в условиях высоких  $t$ -р и малых напряжений весьма разнообразны, однако во всех случаях существенную роль играют образование и диффузия *вакансий* в кристаллической решетке. Наиболее универсально диффузионно-вязкое течение поликристаллических тел, обусловленное возникновением виртуальных потоков вакансий между *границами зерен*, различным образом ориентированными в поле напряжений. При избытке краевых *дислокаций* одного знака существенное значение может иметь *существование*, связанная с переполнением (восхождением) упорядоченных или неупорядоченных краевых дислокаций. Кристаллич. тела ведут себя при этом подобно вязким, однако коэфф. вязкости зависит от структурных факторов и может изменяться во времени даже в изотермических условиях. В дисперснокристаллических порошках может происходить течение, обусловленное вязким проскальзыванием по границам зерен. Обычно различные виды течения проявляются в различных температурных интервалах. Однако при спекании реальных, т. н. активных,

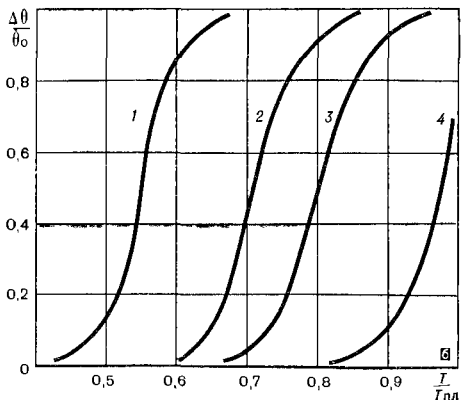
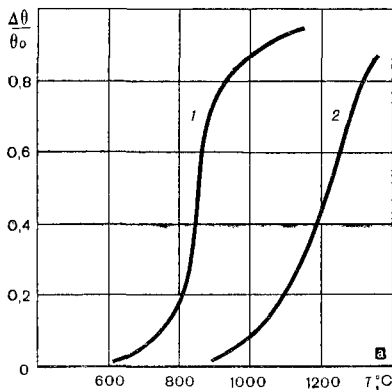
порошков все виды течения могут происходить одновременно. Их интенсивность существенно зависит от дефектности кристаллической структуры порошка (протяженности сетки границ зерен, субзерен, наличия дислокаций), а также от его чистоты. Таким образом, на С. влияют дисперсность порошка, дефектность его структуры и наличие примесей. С. характеризуется зависимостью относительного изменения пористости от т-ры при заданном времени спекания:

$\frac{\Delta\theta}{\theta_0} = \varphi(T)$ , где  $\Delta\theta$  — изменение пористости;  $\theta_0$  — начальная пористость;  $T$  — т-ра спекания. В большинстве случаев функция  $\varphi(T)$  имеет вид S-образной кривой с точкой перегиба. Положение точки перегиба по оси абсцисс определяет т-ру начала интенсивного спекания порошка (рис.). Сопоставляя С. порошков различных веществ, строят зависимость  $\frac{\Delta\theta}{\theta_0}$  от гомологической т-ры спекания, т. е. отношения  $T/T_{пл}$ ,

где  $T_{пл}$  — абсолютная т-ра плавления порошка. С. существенно зависит от способа приготовления порошка. Среди *металлических порошков* наилучшей С. обладают порошки, полученные восстановлением *окислов* водородом (*медный порошок, никелевый порошок, кобальтовый порошок, молибденовый порошок, вольфрамовый порошок*), разложением карбо-

нилов (порошки пикеля, железа, молибдена), электролизом водных растворов солей (*серебряный порошок, порошки меди, никеля, кобальта*). Значительно хуже С. порошков металлов, полученных металлотермическим или кальцийгидридным восстановлением, а также электролизом расплавленных солей (*титанового порошка, ниобиевого порошка, танталового порошка, порошков хрома и циркония*). Ниже всего С. металлич. порошков, полученных механическим размолотом или распылением расплавов (порошков меди, железа, никеля и их сплавов). В общем случае С. тем лучше, чем ниже т-ра получения порошка. С. порошков сплавов, как правило, более низкая, чем С. порошков *чистых металлов*. Порошки *металлоподобных соединений* тугоплавких металлов (карбидов, боридов, нитридов) обладают хорошей С., поскольку в большинстве случаев получены в результате твердофазных реакций окислов соответствующих металлов или прямым синтезом из элементов при сравнительно невысоких т-рах. Высокой активностью при спекании обладают дисперсные порошки окислов, полученные термическим разложением гидроокисей или солей. У поливалентных металлов лучшей С. обладают низшие окислы.

Зависимость относительного изменения пористости спрессованного порошка от температуры спекания, характеризующая его спекаемость: а — никель карбонильный (1) и никель электролитический отожженный (2); б — вольфрам с добавкой никеля (1), молибден (2), двуокись урана (3) и кремний (4).



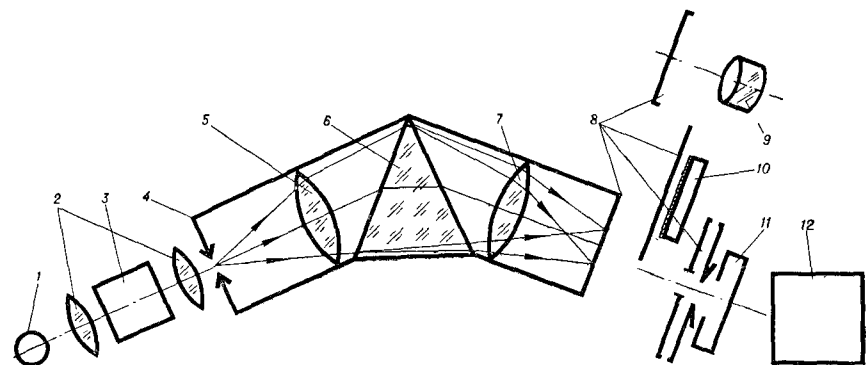
На С. порошков окислов существенное влияние оказывают структурные вакансии, обусловленные нестехиометричностью состава. Наихудшая С. порошков — как простых веществ (углерода, кремния, германия), так и соединений (карбида кремния, нитрида бора, нитрида кремния и др.), у которых преобладает ковалентная связь. Порошки этих веществ, как правило, не спекаются без приложения внешнего давления (горячего прессования). С. существенно улучшают введением активирующих добавок. Так, спекание вольфрамовых и молибденовых порошков активируют добавками металлов VIII группы периодической системы элементов, спекание порошка глинозема — добавками окиси магния.

Лит.: Гегузин Я. Е. Физика спекания. М., 1967; Скороход В. В. Реологические основы теории спекания. К., 1972; Ивенсен В. А. Кинетика уплотнения металлических порошков при спекании. М., 1974; В. В. Скороход.

**СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ** (от лат. spectrum — представление, видение; спектр) — анализ хим. состава вещества по спектру содержащихся в нем элементов. Используется со второй половины 19 в. Дает возможность устанавливать элементный, изотопный и молекулярный состав. В процессе С. а. исследуют диапазон

от гамма- и рентгеновского излучения до радиоволн. Методы С. а.: эмиссионный, абсорбционный, люминесцентный, комбинационный, рентгеноспектральный и радиоспектральный. Для анализа неорганических веществ чаще всего прибегают к эмиссионному, абсорбционному, люминесцентному и рентгеноспектральному методам. Эмиссионный С. а. — анализ по спектрам испускания (эмиссии) атомов, ионов и молекул, к-рые возбуждаются при сжигании исследуемого вещества в электр. дуге, искре или пламени. В процессе эмиссионного С. а. вещество под действием высокой т-ры испаряется, молекулы диссоциируют на атомы и ионы, а те, возбуждаясь, дают свечение, разлагаемое спектральным прибором в спектр. Различают спектры линейчатые, испускаемые атомами или ионами; полосатые — спектры пониженных и неионизированных молекул; сплошные — испускаемые раскаленными жидкостями и твердыми телами. Спектральные приборы (рис.), используемые для эмиссионного С. а., подразделяют на фотографические (спектрографы), фотоэлектрические (спектрометры, квантометры) и визуальные (спекроскопы, стилоскопы, стилометры). Чаще всего применяют спектрографы кварцевые (напр., типа ИСП-30), стеклянные (напр., типа ИСП-51), дифракционные (напр., типов ДФС-8, ДФС-13), со скрещенной оптикой (напр., типа СТЭ-1), фотоэлектрические приборы (напр., типов ДФС-10м, ДФС-31).

Схема спектрального прибора, используемого в спектральном анализе: 1 — источник света; 2 — конденсорная линза; 3 — кювета; 4 — щель; 5 — коллиматорный объектив; 6 — призма или дифракционная решетка; 7 — камерный объектив; 8 — фокальная плоскость прибора; 9 — окуляр; 10 — фотопластинка; 11 — щель и фотоприемник; 12 — усилительные и регистрирующие устройства.



Источниками возбуждающего напряжения служат генераторы дуги пост. тока, активизированной дуги перемен. тока (напр., типа ДГ-2), высоковольтной конденсированной искры (напр., типа ИГ-3), генераторы с электрошумным управлением разряда (напр., типа ГЭУ-2). Для испарения вещества и возбуждения его атомов, ионов и молекул используют также лазер и пламя. Различают эмиссионный С. а. качественный и количественный. Качественный эмиссионный анализ не требует предварительных операций, с к-рыми обычно связан анализ химический. Для полного качественного эмиссионного анализа небольшую навеску вещества возбуждают дугой или искрой, одновременно фотографируя ее спектр. Каждый хим. элемент излучает характерный для него спектр — известный набор спектральных линий, длины волн к-рых сведены в таблицы и атласы. Чтобы установить наличие элемента в пробе, достаточно даже в очень сложном спектре обнаружить несколько его линий. Качественный эмиссионный анализ дает возможность не только устанавливать наличие, но часто и определять приблизительное содержание элемента в пробе. С этой целью используют т. н. последние линии — линии, к-рые при уменьшении содержания элемента в пробе исчезают в спектре в последнюю очередь. Выбор приборов для качественного эмиссионного анализа определяется областью спектра, где расположены самые чувствительные линии элемента, а также дисперсией и разрешающей способностью прибора. Для расшифровки спектрограмм применяют спектропроекторы (напр., типов ПС-18, ДСП-1), таблицы и атласы спектральных линий. В основу количественного эмиссионного анализа положена зависимость между интенсивностью спектральной линии определяемого элемента и концентрацией его атомов и ионов в облаке разряда

$$J = aC^b, \quad (1)$$

где  $J$  — интенсивность спектральной линии;  $C$  — концентрация элемента в пробе;  $a$  и  $b$  — эмпирические

коэффициенты, зависящие от процессов и явлений, происходящих на поверхности электродов (а) и в облаке разряда (б). Измерение абс. интенсивности спектральной линии не может быть основанием для анализа (из-за возможного изменения условий возбуждения), поэтому чаще всего прибегают к определению ее относительной интенсивности, т. е. разности интенсивностей спектральных линий определяемого элемента  $J_1$  и элемента сравнения  $J_2$ , к-рые составляют аналитическую пару линий. Линия определяемого элемента должна быть концентрационно чувствительной, на линии аналитической пары не должны накладываться линии других содержащихся в пробе элементов. Обе линии должны быть гомологичны, т. е. принадлежать либо атомам, либо ионам, должны иметь близкие потенциалы возбуждения и находиться в одной спектральной области. В качестве линии сравнения используют слабую линию осн. элемента исследуемого материала или линию специально вводимого в пробу точного количества другого элемента, к-рый не содержится в этом материале. В зависимости от способа регистрации спектров методы количественного эмиссионного анализа подразделяют на визуальные, фотографические и фотоэлектрические. Для визуального количественного анализа используют стилоскопы и стилометры, дающие возможность по яркости спектральных линий устанавливать содержание примесей элементов (чем выше концентрация элемента в пробе, тем больше интенсивность его линий). Уже само появление линий определяемого элемента в спектре свидетельствует об определенном его содержании (метод последних линий). Содержание примеси (полуколичественный анализ) оценивают, сравнивая линию определяемого элемента с линиями элемента основы, принятыми за условный стандарт. По стандартным эталонам вначале отрабатывают аналитические признаки и строят аналитические кривые, к-рые затем и руководствуются в процессе анализа. Количественное определение более достоверно, если анализ осуществляется по интенсивности двух спектральных линий (метод гомологических пар или внутрен-

них стандартов). По фотографическому методу количественного анализа спектр фотографируют на фотопластинку. Между освещенностью и почернением фотографического слоя существует сложная зависимость, к-рая математически может быть выражена только для области норм. почернений характеристической кривой фотопластинки:

$$S = \gamma \lg H - \gamma i, \quad (2)$$

где  $S$  — оптическая плотность почернения;  $\gamma$  — коэфф. контрастности фотографической эмульсии;  $H$  — освещенность, к-рая в первом приближении характеризуется как произведение интенсивности линии на время экспозиции;  $i$  — инерция фотоэмульсии. Чтобы уменьшить вероятность ошибки, на одну и ту же фотопластинку производят трех- и пятикратную съемку спектров стандартных эталонов и анализируемых образцов. Полученные спектрограммы фотометрируют, т. е. определяют на микрофотометре (напр., типа МФ-2 или МФ-4) величину оптических плотностей почернения спектральных линий аналитической пары (примеси и основы). По усредненным значениям величин разности почернения ( $\Delta S$ ), относящимся к эталонам, строят аналитические кривые, на основании к-рых определяют концентрации в образцах. К фотографическим методам измерения относительных интенсивностей спектральных линий относится метод трех эталонов (и его разновидности) и методы постоянной аналитической кривой. Математическое выражение аналитической кривой для фотографических методов анализа имеет вид:

$$\Delta S = \gamma b \lg C + \gamma lga. \quad (3)$$

Выражение (3) представляет собой уравнение прямой линии в координатах  $\Delta S$  —  $\lg C$  с угловым наклоном  $\gamma b$ . По методу трех эталонов аналитические кривые строят для каждой фотопластинки, поскольку в выражение (3) входит коэфф. контрастности, характеризующий св-ва фотопластинки. Для этого на каждую фотопластинку рядом со спектрами анализируемых образцов фотографируют и спектр эталонов. Этот метод дает надежные результаты, однако для экспрессных анализов пригоден ма-

ло. При исследовании в области норм. почернений характеристической кривой фотопластинки возможен анализ по заранее построенной аналитической кривой. С этой целью графики строят в координатах  $\lg R$  —  $\lg C$ , т. е. исходя из выражения

$$\lg R = \frac{\Delta S}{\gamma} = b \lg C + \lg a. \quad (4)$$

По этому методу определяют коэфф. контрастности для фотопластинок, на к-рых сфотографированы спектры эталонов, и для фотопластинок со спектрами анализируемых проб. Св-ва фотопластинок учитывают: введением «переводного множителя», позволяющего согласовывать измерения, сделанные на разных фотопластинках; использованием характеристической кривой фотопластинки; фотометрированием со ступенчатым ослабителем, дающим возможность измерять непосредственно величину логарифма интенсивности (метод фотометрического интерполирования). Для контроля положения аналитической кривой фотографируют спектры эталонов (метод контрольного эталона). При фотоэлектрической регистрации спектра световая энергия преобразуется фотоэлементом или фотоэлектронным умножителем в электрическую. По величине же электр. сигнала оценивают интенсивность спектральной линии. Фотоэлектрические методы основываются на тех же зависимостях, что и визуальные и фотографические. Однако используются другие устройства — двухканальные (напр., типа ФЭС-4) или многоканальные установки типа квантометров (напр., типов ДФС-10, ДФС-31, ДФС-36, ДФС-41). В фотоканальной плоскости 36-канальный прибор типа ДФС-10 есть 36 выходных щелей и приемных блоков, к-рые настроены на определенные спектральные линии и сведены в программы по 5—12 элементов в каждой (сталь, чугун, цветные сплавы). Для анализа одного образца необходимо 3—5 мин. Пламенная фотометрия также является фотоэлектрическим методом анализа, где в качестве источника света используется пламя горючего газа (напр., светильного)

с воздухом (или кислородом). Принцип метода состоит в том, что анализируемый материал переводят в раствор, к-рый затем с помощью распылителя превращают в аэрозоль и вместе с горючим газом сжигают в пламени горелки. Возбуждаемая при этом спектральная линия определяемого элемента выделяется светофильтром или монохроматором, а интенсивность свечения регистрируется фотоэлектрическим устройством. Анализ осуществляют по аналитическим кривым, построенным по эталонным растворам, или методом добавок. **Абсорбционный С. а.** — анализ веществ, основанный на измерении поглощения (*абсорбции*) света возбужденными атомами элементов пробы в газообразном состоянии (см. *Атомно-абсорбционный спектральный анализ*), а также молекулами в растворе (см. *Спектрофотометрический анализ*, *Фотометрический анализ*). **Люминесцентный С. а.** основан на исследовании люминесценции твердых и жидких проб при воздействии на них ультрафиолетового или др. корпускулярного излучения (см. также *Люминесцентный анализ*). **Рентгеноспектральный С. а.** — определение состава материала по рентгеновским спектрам хим. элементов (см. также *Рентгеноспектральный анализ*). С. а. является экспрессным и надежным методом контроля хим. состава материалов.

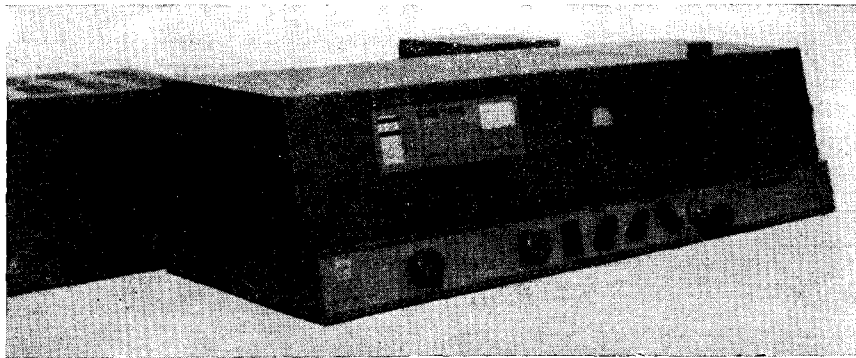
*Лит.:* Куделя Е. С. Спектральный анализ металлов и сплавов. К., 1961; Бабушкин А. А. [и др.]. Методы спектрального анализа. М., 1962; Зайдель

А. Н. Основы спектрального анализа. М., 1965; Полукотов Н. С. Методы анализа по фотометрии пламени. М., 1967; Тарасов К. И. Спектральные приборы. Л., 1968; Зайдель А. Н. [и др.]. Таблицы спектральных линий. М., 1969; Тарасевич Н. И., Семенов К. А., Хлыстова А. Д. Методы спектрального и химико-спектрального анализа. М., 1973.

О. П. Рябушко.

**СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ** — количественный анализ, основанный на переведении определяемого вещества действием реактива в поглощающее свет соединение, содержащееся в растворе, в измерении интенсивности поглощения света с помощью спектрофотометров; один из *фотометрических методов анализа*. Спектрофотометры (рис.) дают возможность выделять узкий диапазон длин волн, что отличает С. а. от *фотометрического анализа*, осуществляемого с помощью гл. обр. *фильтровых фотометров*, к-рые выделяют более широкий участок спектра. В связи с этим чувствительность и точность С. а. выше, чем фотометрического анализа (влияние посторонних ионов уменьшается). С. а. расширяет возможность определения мн. веществ, поглощающих свет в ультрафиолетовой, видимой и близкой инфракрасной областях спектра. Он позволяет измерять *оптическую плотность* на любом участке длин волн (в пределах рабочей области спектра спектрофотометра), вследствие чего с его помощью можно определять разные компоненты в смеси даже при наложении их спектров. Так, если в растворе содержится  $n$  веществ, характеризующихся полосами свето-

Спектрофотометр, используемый в спектрофотометрическом анализе.



поглощения с максимумами при  $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n$ , то для определения каждого из них измеряют оптическую плотность раствора при  $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n$  и составляют систему ур-ний

$$A_{\lambda_1} = \varepsilon_{1\lambda_1} C_1 b + \varepsilon_{2\lambda_1} C_2 b + \dots$$

$$\dots \varepsilon_{n\lambda_1} C_n b$$

$$A_{\lambda_2} = \varepsilon_{1\lambda_2} C_1 b + \varepsilon_{2\lambda_2} C_2 b + \dots$$

$$\dots + \varepsilon_{n\lambda_2} C_n b$$

$$A_{\lambda_n} = \varepsilon_{1\lambda_n} C_1 b + \varepsilon_{2\lambda_n} C_2 b + \dots$$

$$\dots \varepsilon_{n\lambda_n} C_n b,$$

где  $A$  — оптическая плотность раствора при указанной в ур-нии длине волны  $\lambda$ ;  $\varepsilon$  — молярный коэфф. поглощения (светопоглощения) каждого соединения при указанной в ур-нии длине волны  $\lambda$ ;  $C_{1..n}$  — концентрация каждого из компонентов;  $b$  — толщина фотометрируемого слоя, см. Решая систему из  $n$  линейных уравнений, находят значения  $C_1, C_2, \dots, C_n$ . В С. а. используют те же хим. соединения, что и в фотометрическом анализе. С. а. отличается большей чувствительностью и по сравнению с *титриметрическим анализом* и *гравиметрическим анализом*. К тому же на проведение С. а. требуется меньше времени, чем, напр., на гравиметрический анализ. С. а. применяют для определения малых и больших количеств вещества на произ-ве, в научно-исследовательских лабораториях и др.

Лит.: Бабко А. К. [и др.]. Физико-химические методы анализа. М., 1968; Барковский В. Ф., Ганопольский В. И. Дифференциальный спектрофотометрический анализ. М., 1969; Физико-химические методы анализа. Л., 1971. А. Т. Пилипенко.

Таблица 1. Химический состав спеченных алюминиевых пудр

Марка пудры	Активный алюминий, %	Оксид алюминия, %	Железо, %	Жир, %
САП-1	94	6+9	0,2	0,2
САП-2	91	>9 до 13	0,2	0,25
САП-3	Основа	>13 до 18	0,25	0,25
САП-4	»	>18 до 23	0,25	0,30

**СПЕЦИАЛЬНАЯ ЛАТУНЬ** — латуни спец. назначения. Относится к многокомпонентным сплавам, по сравнению с двойными (простыми) латунями обладает лучшими мех. и антифрикционными св-вами, большей *коррозионной стойкостью*, а также обрабатываемостью резанием. В зависимости от способа обработки С. л. подразделяют на *деформируемые латуни* и *литые латуни*. К С. л. относятся *автоматные латуни*, *алюминиевые латуни*, *кремнистые латуни*, *марганцовистые латуни*, *никелевые латуни* и *оловянистые латуни*. С. л. используют для изготовления конденсаторных труб в морском судостроении и теплоэнергетике, аппаратуры в хим. и пищевом машиностроении, подшипников, втулок, деталей часов и приборов, болтов, гаек и др. деталей, обрабатываемых резанием на автоматах. Хим. состав С. л. регламентирован ГОСТами 15527—70 и 17711—72.

Лит.: Смирягин А. П., Смирягина Н. А., Белова А. В. Промышленные цветные металлы и сплавы. М., 1974.

Г. Е. Штичинецкий, Е. С. Штичинецкий.

## СПЕЧЕННЫЕ АЛЮМИНИЕВЫЕ ПУДРЫ, САП — пудры, представляющие собой спеченный алюминий с равномерно распределенными в нем частицами окиси алюминия. Начало производства С. а. п. относится к концу 40-х — началу 50-х гг. 20 в. В СССР изготавливают С. а. п. четырех марок (табл. 1). Поскольку окись алюминия не растворяется в алюминийной основе и не коагулирует, С. а. п. отличаются значительной *жаропрочностью*, обусловленной эффектом дисперсного упрочнения металлической основы алюминия тонкими включениями высокопрочных окислов алюминия. С. а. п. характеризуются высокой для алюминиевых сплавов механической прочностью при т-ре 500° С (3—12 кгс/мм<sup>2</sup>); термической стабильностью (сохранением структуры и свойств после длительных нагревов до т-ры 500° С); высокой *коррозионной стойкостью*; хорошей тепло- и электропроводностью; удельной прочностью при т-ре 400—500° С и высоким сопротивлением истиранию. Для произ-ва

С. а. п. применяют комкованную *алюминиевую пудру* с насыпной массой не менее  $1 \text{ г/см}^3$ . Полуфабрикаты из них изготовляют в виде листов, прутков, полос и штамповок (табл. 2). Произ-во полуфабрикатов заключается в холодном брикетировании пудры, спекании брикетов (в алюминиевой оболочке) нагревом до  $t$ -ры  $600\text{--}620^\circ \text{C}$  и горячем прессовании. С. а. п. применяют вместо нержавеющей и титана сплавы для изготовления деталей и узлов в малоагруженных конструкциях, эксплуатируемых в интервале  $t$ -р  $250\text{--}500^\circ \text{C}$ , что способствует снижению их массы.

*Лит.:* Алюминиевые сплавы. Сборник статей, в. 5. М., 1968; Шеламов В. А., Литвинцев А. И. Физико-химические основы производства полуфабрикатов из спеченных алюминиевых порошков. М., 1970; Алюминиевые сплавы. Промышленные деформируемые, спеченные и литейные алюминиевые сплавы. Справочное руководство. М., 1972.

А. И. Литвинцев.

## СПЕЧЕННЫЕ АЛЮМИНИЕВЫЕ СПЛАВЫ, САС — сплавы, спеченные из легированного алюминиевого порошка или гранул. Отличаются

или высокой прочностью (при  $t$ -ре  $20^\circ \text{C}$ ), или повышенной жаропрочностью (при  $t$ -ре  $350\text{--}400^\circ \text{C}$ ), или низким температурным коэфф. линейного расширения, или низким коэфф. трения. В зависимости от легирую-

щих компонентов С. а. с. подразделяют (по классификации В. И. Добаткина) на три группы. Первая группа определяется аномальным пересыщением твердых растворов марганца, хрома, циркония, титана и др. элементов в частицах порошка (при скорости охлаждения  $10^3\text{--}10^4 \text{ град/сек}$ ), к-рые в результате технологических нагревов под горячее прессование и экструзию распадаются с выделением дисперсных интерметаллидов, что наблюдается в термически упрочняемых сплавах. Во второй группе (С. а. с. с железом, никелем и кобальтом) большие скорости охлаждения частиц порошка обеспечивают получение гетерогенной структуры, в к-рой первичные интерметаллиды находятся в дисперсном состоянии и равномерно распределены. Третью группу составляют гранулируемые сплавы, полученные из алюминиевых сплавов, содержащих свинец, олово, кадмий и др. Полуфабрикаты из С. а. с. получают, нагревая сначала порошки и гранулы в алюминиевой оболочке, а затем подвергая горячему прессованию и экструзии. Для сплавов первых двух групп нагрев под горячее прессование и экструзию осуществляют в интервале  $t$ -р  $400\text{--}500^\circ \text{C}$ , обеспечивая создание и сохранение необходимой структуры, а также получение требуемых св-в. В этом интервале  $t$ -р интенсивный распад твердого раство-

Т а б л и ц а 2. Свойства полуфабрикатов из спеченных алюминиевых пудр

Марка пудры	Полуфабрикат	Содержание окиси алюминия, %	Температура испытания, $^\circ \text{C}$	$\sigma_B$ , кгс/мм <sup>2</sup>	$\sigma_{0,2}$ , кгс/мм <sup>2</sup>	$\delta$ , %	НВ
САП-1	Прутки, полосы	6—9	20	26—30	20—24	8—12	85
			300	16—18	12—14	3—7	
			500	5—7	5—6	2—6	
	Листы толщиной 1,5 мм	6—9	20	32—34	28—30	3—4	—
			300	9—12	—	10—14	
			500	3—4	—	6—8	
САП-2	Прутки, полосы	9—13	20	32—36	21—25	6—8	100
			300	17—18	15—16	4—6	
			500	8—9	8—9	2—3	
САП-3	Прутки, полосы	13—18	20	38—45	32—36	3—6	120
			300	19—21	14—16	4—7	
	Штамповки	13—15	20	37—39	32—33	6	110
			350	12—13	10—11	8	
			500	7—8	5—6	5	



и рост дисперсных упрочняющих интерметаллидных фаз не происходит. Из С. а. с. изготавливают полуфабрикаты, обладающие высокой прочностью (до  $80 \text{ кгс/мм}^2$ ), повышенной жаропрочностью (при  $t = 350^\circ \text{C} - 7 \div 8 \text{ кгс/мм}^2$ ) и спец. св-вами: низким коэфф. линейного расширения— $(13,5 \div 15) \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$ , низким коэфф. сухого трения ( $0,3 - 0,7$ ) и др. Порошковые сплавы САС-1 и САС-2 применяют в приборостроении и др. отраслях пром-сти.

*Лит.: Аллюминиевые сплавы, в. 5. М., 1968; Аллюминиевые сплавы. Промышленные деформируемые, спеченные и литейные аллюминиевые сплавы. Справочное руководство. М., 1972; Елагин В. И. Легирование деформируемых аллюминиевых сплавов переходными металлами. М., 1975.*

*А. И. Литвинцев.*

**СПЕЧЕННЫЕ МАТЕРИАЛЫ**, металлокерамические материалы — материалы, изготавливаемые из порошков металлов и сплавов методами порошковой металлургии (спеканием). Впервые изделия из платины прессованием порошков и спеканием (см. *Спекание*) были получены в начале 19 в. Методами порошковой металлургии получают конструкционные материалы, фрикционные материалы и антифрикционные материалы, фильтровые материалы и электротехнические материалы, твердые сплавы и инструментальные материалы. Одним из наиболее распространенных видов С. м. являются конструкционные С. м., обычно изготавливаемые из порошков углеродистых и легирован. сталей, чугуна, цветных металлов и сплавов (см. вклейку между сс. 448—449). Осн. особенность таких материалов — их высокие плотность и прочность, приближающиеся к плотности и прочности обычных изделий, изготавливаемых из проката или литья. Методами порошковой металлургии получают материалы и изделия конструкционного назначения со спец. физическими и технологическими св-вами: высокой износостойкостью, жаропрочностью, твердостью, большой плотностью, нормированным линейным и объемным расширением. Фрикционные С. м. на железной основе (напр., марки МФ) предназначены для эксплуатации в условиях сухого трения при давлении до  $20 \text{ кгс/см}^2$  и скоростях скольжения до  $20 \text{ м/сек}$  в паре с чугу-

пом перлитного класса (марки СЧ 18-40, ЧНМХ и др.). Антифрикционные С. м. содержат смазочные вещества (графит, сульфиды и т. д.), а также масло в порах, обеспечивающее низкий коэфф. трения и небольшой износ в случае прекращения подачи смазки. Основой металлографитовых материалов являются сплавы никеля с медью или железом, свинец, алюминий, латунь, бронза с добавками графита. Спеченные пористые материалы из порошков бронзы, железа, никеля, пержавающей стали, титана и др. металлов и сплавов служат фильтрами для очистки воздуха, агрессивных газов и жидкостей, масел и жидкого топлива, жидких расплавов металлов; их используют для улавливания ценных продуктов произ-ва, а также для различного рода диспергаторов и демпферов. Пористые фильтровые материалы изготавливают из сферических и несферических порошков. Фильтры из сферических порошков обладают однородной пористостью, большой проницаемостью и надежной степенью очистки. Такие фильтры выдерживают длительный срок службы, что обусловливается возможностью неоднократной регенерации почти до полного восстановления их первоначальных св-в. Размер задерживаемых частиц определяется размером частиц порошков, из к-рых изготовлен фильтр. Фильтры из сферических порошков позволяют очищать среду от примесей размером до  $10 \text{ мкм}$ . У фильтров из несферических порошков, полученных обычным прессованием, полученная однородная пористость, они обладают меньшей проницаемостью, хуже поддаются регенерации, однако характеризуются более высокой прочностью, пластичностью, термостойкостью и обеспечивают очень тонкую очистку (задерживают частицы размером  $1-2 \text{ мкм}$ ). Электротехнические материалы включают: С. м. для коммутирующих электр. контактов высоко- и низковольтных аппаратов, электр. контактов слаботочной аппаратуры, коллекторных пластин и контактных колец, магнитно-твердые и магнитно-мягкие С. м., материалы для термпар с термо-

## Химический состав и свойства конструкционных спеченных материалов

Марка материала	Содержание элементов, %						
	C	Cu	Ni	Cr	Mn	Mo	Прочие
ЖГр1	1,0	—	—	—	—	—	—
ЖГр1Д2	1,0	2,0	—	—	—	—	—
ЖГр1Д2,5	1,0	2,5	—	—	—	—	—
ЖГр1Д5	1,0	5,0	—	—	—	—	—
ЖГр1Д7	1,0	7,0	—	—	—	—	—
ЖГр0,5Н2	0,5	—	2,0	—	—	—	—
ЖГр1Н2	1,0	—	2,0	—	—	—	—
ЖГр0,5Н2,5	0,5	—	2,5	—	—	—	—
ЖГр1Н2,5	0,85	—	2,5	—	—	—	—
ЖГр0,5Н4	0,48	—	4,0	—	—	—	—
ЖГр1Н4	1,0	—	4,0	—	—	—	—
ЖГр0,5Н5	0,45	—	5,0	—	—	—	—
ЖГр1Н5	0,9	—	5,0	—	—	—	—
ЖГр0,5Н7	0,45	—	7,5	—	—	—	—
ЖГр1Н7	0,9	—	7,0	—	—	—	—
ЖГр1Х0,5	0,85	—	—	0,5	—	—	—
ЖГр0,5Х1	0,60	—	—	0,95	—	—	—
ЖГр1Х1	0,85	—	—	1,0	—	—	—
ЖГр0,5Х1,5	0,5	—	—	1,5	—	—	—
ЖГр1Х2	1,0	—	—	2,0	—	—	—
ЖГр0,5Х5	0,5	—	—	5,0	—	—	—
ЖГр1Г0,5	0,85	—	—	—	0,5	—	—
ЖГр1Г1	0,85	—	—	—	1,0	—	—
ЖГр1Г1,5	0,85	—	—	—	1,5	—	—

Марка материала	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	Состоя- ние	$HRC$	$\sigma_B$ , кгс/мм <sup>2</sup>	$\delta$ , %	$\alpha_H$ , кгс·м/см <sup>2</sup>	$\sigma_H$ , кгс/мм <sup>2</sup>
ЖГр1	6,3	с	50	25,0	1,0	0,14	68,2
		т	90	33,7	0,5	0,62	—
	7,0	с	—	42,4	3,0	0,28	85,0
		т	100	46,0	0,5	0,70	—
	7,3	с	—	48,0	3,0	0,42	99,0
		т	105	90,0	2,6	0,83	116,0
ЖГр1Д2	6,4	с	67	34,5	2,4	0,67	—
		т	27 $HRC$	50,5	1,7	0,56	—
ЖГр1Д2,5	6,7	с	132	54,0	0,5—1,0	—	—
ЖГр1Д5	6,4	с	82	49,7	2,4	0,83	—
		т	28 $HRC$	65,8	2,0	0,77	—
	6,7	с	140	56,0	0,5—1,0	—	—
ЖГр1Д7	6,5	с	84	39,0	2,5	0,67	—
		т	30 $HRC$	56,2	1,1	0,63	—
	6,8	с	73	58,6	1,0	0,55	93,0
		т	40 $HRC$	78,0	1,5	0,9	148,0
ЖГр0,5Н2	6,8	с	74	35,2	3,5	—	63,3
		т	42 $HRC$	77,3	1,0	—	98,4
	7,2	с	85	42,9	4,5	—	77,3
		т	46 $HRC$	94,9	2,0	—	112,5
ЖГр1Н2	6,4	с	58	28,2	3,5	1,05	—
		т	16 $HRC$	52,9	1,5	1,05	—
	6,8	с	79	45,7	3,0	—	77,3
		т	45 $HRC$	94,9	0,5	—	101,2
	7,2	с	87	55,5	3,5	—	91,4
		т	47 $HRC$	112,5	0,5	—	126,6
ЖГр0,5Н2,5	6,8	с	—	31,4	7,8	—	—
	7,2	с	45	29,0	12,0	—	—
ЖГр1Н2,5	6,8	с	—	46,5	6,0	—	—
ЖГр0,5Н4	7,2	т	210 $HV$	85,0	3,5	3,7	—
ЖГр1Н4	6,8	с	88	54,1	3,0	—	84,4
	7,2	с	95	65,4	4,5	—	98,4
ЖГр0,5Н5	6,8	с	—	40,0	6,0	—	—
ЖГр1Н5	6,4	с	76	44,3	3,8	1,26	—
		т	26 $HRC$	65,4	1,9	1,12	—
	6,8	с	50,5	50,05	5,0	—	—
ЖГр0,5Н7	6,8	с	—	45,7	5,0	—	—
ЖГр1Н7	6,5	с	79	47,8	3,9	1,41	—
		т	28 $HRC$	54,7	1,8	1,19	—
	6,8	с	—	54,0	5,0	—	—
ЖГр1Х0,5	6,8	с	—	54,5	3,0	—	—
ЖГр0,5Х1	6,5	с	132	47,0	3,5	0,95	—
ЖГр1Х1	6,8	с	—	65,0	4,0	—	—
ЖГр0,5Х1,5	7,55	с	50	25,0	23,0	—	—
ЖГр1Х2	6,7	с	82	51,0	3,3	—	—
ЖГр0,5Х5	7,4	с	25 $HRC$	105,0	1,5	—	—
ЖГр1Г0,5	6,8	с	—	51,5	4,0	—	—
ЖГр1Г1	6,8	с	—	49,0	3,0	—	—
ЖГр1Г1,5	6,8	с	—	45,3	3,0	—	—

Марка материала	Содержание элементов, %						
	C	Cu	Ni	Cr	Mn	Mo	Прочие
ЖГр1М0,5	0,85	—	—	—	—	0,5	—
ЖГр1М1,5	0,85	—	—	—	—	1,5	—
ЖГр0,5Д2Н7	0,5	2,0	7,0	—	—	—	—
ЖГр1Д2Н7	0,9	2,0	7,0	—	—	—	—
ЖГр1Н4Д1	1,0	1,0	4,0	—	—	—	—
ЖГр0,5Н1Х1,5	0,5	—	1,0	1,5	—	—	—
ЖГр0,5Н3Х1,5	0,5	—	3,0	1,5	—	—	—
ЖГр0,5Н1Х5	0,5	—	1,0	5,0	—	—	—
ЖГр0,5Н3Х3	0,5	—	3,0	5,0	—	—	—
ЖГр1Н2Г1	0,8	—	2,5	—	0,5	—	—
ЖГр1Н4М2	0,8	—	4,0	—	—	2,0	—
ЖГр1Н2М2	0,85	—	2,5	—	—	2,0	—
ЖГр1Н5М	0,85	—	5,0	—	—	0,5	—
ЖГр0,5Н2М	0,45	—	2,0	—	—	0,5	—
ЖГр0,5Н5М	0,44	—	5,0	—	—	0,5	—
ЖГр0,5МГ	0,4	—	—	—	0,50	0,55	—
ЖГр0,5Х1,5Г1	0,50	—	—	1,5	1,0	—	—
ЖГр0,5Х1Г3	0,50	—	—	1,5	3,0	—	—
ЖГр0,5Х5Г1	0,50	—	—	5,0	1,0	—	—
ЖГр0,5Х5Г3	0,50	—	—	5,0	3,0	—	—
ЖГр0,5Х1,5М1	0,50	—	—	1,5	—	1,0	—
ЖГр0,5Х5М1	0,50	—	—	5,0	—	1,0	—
ЖГр0,5Х1,5М3	0,50	—	—	1,5	—	3,0	—
ЖГр0,5Х5М3	0,50	—	—	5,0	—	3,0	—
ЖГр0,5Х1,5С1	0,50	—	—	1,5	—	—	1Si
ЖГр0,5Х1,5С3	0,50	—	—	1,5	—	—	3Si
ЖГр0,5Х5С1	0,50	—	—	5,0	—	—	1Si
ЖГр0,5Х5С3	0,50	—	—	5,0	—	—	3Si
ЖГр1Н2Г2Д1	0,8	1,0	1,8	—	2,2	—	—
ЖГр0,6Н2Д1,5М0,5	0,6	1,5	1,75	—	—	0,5	—
ЖГр0,5Н1Х1,5М	0,5	—	0,6	1,5	—	0,14	—
ЖГр0,5Н2Х5М	0,5	—	2,0	5,0	—	0,46	—
ЖГр0,5Н2МГ	0,35	—	2,0	—	0,2	0,3	—

Марка материала	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	Состояние	HRC	$\sigma_B$ , кгс/мм <sup>2</sup>	$\delta$ , %	$\sigma_H$ , кгс·м/см <sup>2</sup>	$\sigma_H$ , кгс/мм <sup>2</sup>
ЖГр1М0,5	6,8	с	—	57,5	5,0	—	—
ЖГр1М1,5	6,8	с	—	63,5	4,0	—	—
ЖГр0,5Д2Н7	7,3	т	40 HRC	123,0	2,5	—	—
ЖГр1Д2Н7	6,8	с	70	49,2	2,5	0,70	—
		т	42 HRC	95,0	1,5	0,91	—
	7,2	с	85	65,0	3,5	1,5	—
		т	44 HRC	111,0	2,0	1,2	—
ЖГр1Н4Д1	6,8	с	85	56,3	3,0	—	101,2
		т	45 HRC	91,4	1,0	—	—
	7,2	с	95	66,8	4,0	—	126,6
		т	47 HRC	105,5	1,0	—	—
ЖГр0,5Н1Х1,5	7,5	с	60	39,0	18,0	—	—
ЖГр0,5Н3Х1,5	7,55	с	70	40,0	14,0	—	—
ЖГр0,5Н1Х5	7,35	с	35 HRC	120,0	2,0	—	—
ЖГр0,5Н3Х3	7,50	с	40 HRC	130,0	1,5	—	—
ЖГр1Н2Г1	—	с	70	38,0	5,0	—	—
ЖГр1Н4М2	6,6	с	180 HV	69,9	2,3	—	—
ЖГр1Н2М2	6,8	с	—	65,2	3,0	—	—
ЖГр1Н5М	6,8	с	75	52,7	3,0	—	80,8
		т	30 HRC	105,5	0,3	—	126,6
ЖГр0,5Н2М	7,2	с	80	56,2	3,5	—	89,7
		т	35 HRC	—	—	—	158,2
ЖГр0,5Н5М	7,06	с	—	65,0	3,5	2,9	—
		т	—	93,0	3,9	2,7	—
ЖГр0,5МГ	7,1	т	30 HRC	85,0	—	0,84	—
	7,5	т	38 HRC	120,0	—	1,5	—
ЖГр0,5Х1,5Г1	7,45	с	60	40,0	12,0	—	—
ЖГр0,5Х1Г3	7,50	с	100	105,0	2,0	—	—
ЖГр0,5Х5Г1	7,35	с	30 HRC	120,0	1,0	—	—
ЖГр0,5Х5Г3	7,50	с	45 HRC	100,0	1,5	—	—
ЖГр0,5Х1,5М1	7,25	с	60	40,0	10,0	—	—
ЖГр0,5Х5М1	7,25	с	28 HRC	100,0	2,0	—	—
ЖГр0,5Х1,5М3	7,20	с	80	50,0	8,0	—	—
ЖГр0,5Х5М3	7,3	с	30 HRC	105,0	1,8	—	—
ЖГр0,5Х1,5С1	7,35	с	65	58,0	9,0	—	—
ЖГр0,5Х1,5С3	7,35	с	85	60,0	6,0	—	—
ЖГр0,5Х5С1	7,40	с	28 HRC	100,0	1,0	—	—
ЖГр0,5Х5С3	7,28	с	15 HRC	70,0	4,5	—	—
ЖГр1Н2Г2Д1	6,55	с	180 HV	40,5	1,0	—	—
	7,0	с	—	60,0	2,0	—	—
		т	—	100,0	1,0	—	—
ЖГр0,6Н2Д1,5М0,5	7,3	с	—	7,0	3,5	—	—
		т	—	130,0	1,0	—	—
ЖГр0,5Н1Х1,5М	7,55	с	50	35,0	23,0	—	—
ЖГр0,5Н2Х5М	7,50	с	40 HRC	135,0	1,2	—	—
ЖГр0,5Н2МГ	6,9	с	125 HV	42,0	—	—	—
		т	350 HV	65,5	—	—	—
	7,3	с	125 HV	56,0	—	—	—
		т	350 HV	84,0	—	—	—

Продолжение табл.

Марка материала	Содержание элементов, %						
	C	Cu	Ni	Cr	Mn	Mo	Прочие
ЖГр0,5Н5М2Г	0,3	—	4,9	—	0,5	2,0	—
ЖГр0,5Н5М1Г	0,6	—	4,9	—	0,5	1,0	—
ЖГр1Н5М2Г	0,9	—	4,9	—	0,5	2,0	—
ЖГр0,5Д5Г2Р	0,40	4,4	—	—	2,4	—	0,04В
ЖГр0,5Д1Г2Р	0,40	1,3	—	—	2,4	—	0,04В
ЖГр0,5Д5Г5Р	0,40	4,4	—	—	4,4	—	0,04В
ЖГр0,5Д5Г2Р	0,40	4,4	—	—	2,4	—	0,016В
ЖГр0,5НХМ (кованый)	0,25— —0,35	—	0,4—0,7	0,4—0,6	0,1—0,6	0,35— —0,6	0,005— —0,25Si
ЖЛ20-7,9(Пр)	—	12—15	—	—	—	—	0,5— —0,7Zn
ЖД20-8,0(Пр)	—	20—25	—	—	—	—	—
ЖХ1-62	—	—	—	0,9—11	—	—	—
ЖЧ25Х3-7,1	0,7—0,8	—	—	2,9—3	—	—	—
КхН20-7,1	—	—	20—22	—	—	—	—

Продолжение табл.

Марка материала	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	Состояние	НВВ	$\sigma_B$ , кгс/мм <sup>2</sup>	$\delta$ , %	$\sigma_H$ , кгс·л/см <sup>2</sup>	$\sigma_{II}$ , кгс/мм <sup>2</sup>
ЖГр0,5Н5М2Г	Режим изготовления: $P = 5,5 \text{ тс/см}^2$ , $T = 1300^\circ \text{C}$ ,	—	—	85,5	3,0	—	—
ЖГр0,5Н5М1Г		—	—	124,0	3,0	—	—
		—	—	116,0	3,0	—	—
ЖГр1Н5М2Г	$\tau = 1 \text{ ч}$	—	—	74,0	3,0	—	—
	7,3	с	—	52,7	6,8	—	—
		т	—	123—140	—	—	—
ЖГр0,5Д5Г2Р	6,7	с	150HV	53,4	1,0	—	—
ЖГр0,5Д1Г2Р	6,7	с	110HV	44,2	1,0	—	—
ЖГр0,5Д5Г5Р	6,4	с	260HV	26,4	1,0	—	—
ЖГр0,5Д5Г2Р	6,5	с	140HV	49,2	1,0	—	—
ЖГр0,5НХМ (кованый)	7,65	т	42HRC	163,0	7,0	9,4 с над-резом	—
			35HRC	123,0	11,0	1,4	—
			31HRC	116,0	12,5	2,35	—
ЖЛ20-7,9(Пр)	7,8	—	120	40	5	0,25	—
ЖД20-8,0(Пр)	7,9	—	110	40	3	0,25	—
ЖХ1-62	6,0	—	120	35	2	—	—
ЖЧ25Х3-7,1		с	180	40	1,5	—	65
		т	45HRC				
КхН20-7,1	6,8	—	80	—	—	0,15	50

Примечания: Ударная вязкость определена на образцах без надреза; с — спеченное состояние; т — термическая обработка (закалка с отпуском);  $P$  — давление прессования;  $T$  — температура спекания;  $\tau$  — время выдержки при спекании; Пр — перлитный класс.

электропроводности из тугоплавких соединений. Твердые сплавы представляют собой керамико-металлические материалы, изготовленные из порошков карбида вольфрама, карбида титана с кобальтовой связкой. Они служат для изготовления высокопроизводительного режущего инструмента, износостойких деталей штампов и пресс-форм (см. также *Электропроводные материалы, Электроизоляционные материалы*). Наиболее распространенными методами изготовления С. м. являются однократное холодное прессование и спекание, горячее штампование пористых заготовок, горячее статическое прессование, холодное прессование с образованием жидкой фазы при последующем спекании, холодное прессование и пропитка жидкими металлами и сплавами, прокатка порошков и спекание, мундштучное прессование, *экструзия*. С. м. находят применение в пром-сти, на транспорте и в сельском хозяйстве. Фрикционные материалы применяют в качестве фрикционных элементов (дисков, сегментов) для муфт сцепления сухого трения и тормозов тракторов, автомобилей, дорожных машин, экскаваторов; антифрикционные материалы — в качестве подшипников скольжения в роликоточных транспортерах, электроприводах, роликоточных, швейных машинах, вентиляторах, для уплотнения в роликоточных трансмиссиях, в рычагах тормозов железнодорожных вагонов, деталях мотоциклов. Конструкционные материалы из *железного порошка* используют в малонагруженных конструкционных деталях с пределом прочности на растяжение  $20 \div 30 \text{ кгс/мм}^2$ ; железостуглеродистые — в средненагруженных деталях, подвергающихся закалке и отпуску, с пределом прочности на растяжение  $30 \div 43 \text{ кгс/мм}^2$ ; материалы из цветных металлов — в электротехнических конструкционных деталях с пределом прочности на растяжение  $15 \div 25 \text{ кгс/мм}^2$ ; фильтровые материалы — при очистке воздуха и горючих агрессивных газов при  $t$ -ре до  $1000^\circ \text{C}$ , при фильтрации воды, солевых растворов, щелочей, азотной к-ты, очистке расплавов легкоплавких металлов, в газораспределителях и т. п. Электротехнические материа-

лы, напр. контакты на основе вольфрама и серебра, вольфрама и меди, предназначены для коммутации больших токов в диапазоне от десятков до сотен тысяч ампер в среде масла и на воздухе. Эти материалы применяются для оснащения высоковольтных масляных и сверхмощных выключателей, различного рода контакторов — пускателей. Для коммутации больших токов (до  $400 \text{ а}$  в вакууме) используют контакты с вольфрамоникелевой облицовкой и медным телом. Облицовочные покрытия из вольфрамоникелевого сплава изготавливают методом порошковой металлургии. При двухфазной микроструктуре сплава округлые зерна фазы на основе вольфрама связаны фазой на основе никеля. Отсутствие газонаполненных пор, небольшая скорость испарения сплава в целом обеспечивают высокую *эрозионную стойкость* контактов при многократном отключении тока в вакууме. Проволочные контакты на основе серебра и никеля (марки АНС-70) служат как разрывными, так и скользящими контактами, эксплуатируемыми в области токов от десятых долей до десятков ампер в тяжелых климатических условиях. По мех. и электр. стойкости они в два — пять раз превосходят контакты из чистого серебра, обеспечивая к тому же надежное действие приборов. Проволочные контакты из серебра и палладия (марки АПдС-70) и серебра, палладия и никеля (марки АПинС-70) — разрывные и скользящие контакты в прецизионных приборах в области токов от микроампер до единиц ампер, эксплуатируемых в тяжелых климатических условиях. Уровень коммутационных «шумов» у этих материалов при использовании их в качестве скользящих контактов все время остается постоянным и минимальным. Проволочные контакты на основе серебра с добавками тантала (марок МСТ-5 и МТС-15), серебра и циркония (марки МСЦ-3) служат разрывными контактами в области токов от десятых долей до десятков ампер (диапазон  $t$ -р от  $-60$  до  $+800^\circ \text{C}$ ), обеспечивая надежное и устойчивое действие приборов. Находят применение материалы с высо-

кой электропроводностью для контактной (стыковой и шовной) сварки, для электронской и электроимпульсной обработки. Разработан электродный С. м. на основе меди с добавлением окиси алюминия (МОА) и нитридов (МНБ). Сплав МОА обладает повышенной электроэрозионной стойкостью по сравнению с медью и латунью, применяемой при работе в качестве электрода-губки на машинах стыковой сварки, особенно в тяжелых температурных режимах. Спеченные магнитно-мягкие материалы или стали марки Э (армо-железо), сплав типа *пермаллой* и др. используют в качестве магнитопроводов различных приборов, реле, электромагн. муфт, полюсных наконечников и т. п., эксплуатируемых в постоянных магн. полях. Замена ими шихтованных магнитопроводов из листового проката дает экономию до 60—80% чистого и дефицитного материала. Магнитно-мягкие спеченные кремнистые стали используют для изготовления цельнопрессованных магнитопроводов, применяемых в постоянных и низкочастотных переменных магн. полях. Осн. преимущество методов порошковой металлургии, которыми изготавливают С. м., по сравнению с методами литья и прокатки: отсутствие потерь металла в стружку, высокая производительность труда (в два раза выше, чем при изготовлении деталей мех. обработкой). К тому же методы порошковой металлургии дают возможность создавать материалы с уникальными св-вами, к-рые нельзя получить другими методами, напр. фрикционные на железной основе, электроконтактные. Характеристики и св-ва С. м. (табл. сс. 428—432) определены ГОСТами 1333—67, 3884—67, 13403—67 и 12455—67, а также ТУ—ОФР 599—287, 599—282, и др. См. также *Совместимость материалов*. Лит.: Самсонов Г. В., Плоткин С. Я. Производство железного порошка. М., 1957; Федорченко И. М., Андриевский Р. А. Основы порошковой металлургии. К., 1963; Раховский В. И., Левченко Г. В., Теодорович О. К. Разрывные контакты электрических аппаратов. М.—И., 1966; Радомысльский И. Д., Печентковский Е. Л., Сердюк Г. Г. Пресс-формы для порошковой метал-

лургии. К., 1970; Скорыход В. Р. Реологические основы теории спекания. К., 1972; Бальшин М. Ю. Научные основы порошковой металлургии и металлургии волокна. М., 1972.

И. П. Курталова, И. Д. Радомысльский.

**СПОДУМЕН** (от греч. σποδοεινός — обрастаемый в несл),  $\text{LiAl}[\text{Si}_2\text{O}_6]$  — минерал класса *силикатов*, группы *пироксенов*. Поллиморфные модификации С.: альфа-сподумен, или собственно С. (природный минерал), бета-сподумен (тетрагональный, стоек выпне т-ры 900° С), гамма-сподумен (гексагональный). Разности: *кунцит* — драгоценный минерал розового цвета; *гидденит* — изумрудно-зеленого. С. содержит примеси: натрия, железо, марганец, хром. Образует различные агрегаты и призматические кристаллы, часто пластинчатые по (100) и вертикально исстрихованные; двойники по (100). Спайность по (110) ясная, под углом 87° (см. *Спайность минералов*); отдельность по (010), реже по (100). *Плотность* 3,00—3,200 г/см<sup>3</sup>. *Твердость* 6,75—7,25. Цвет белый, желтоватый, изумрудный (гидденит), лиловый, розовый (кунцит) (см. *Цвет минералов*). Интенсивно окрашенные разности плеохроируют ( $N_p > N_m > N_g$ ): от бесцветного до зеленого (гидденит) и аметисто-пурпурного (кунцит). Двухосный, положительный;  $2V = 54—68^\circ$ . Показатели преломления:  $n_g = 1,662 \div 1,679$ ;  $n_p = 1,648 \div 1,661$ ;  $n_g - n_p = 0,001 \div 0,031$ . Тепловое объемное расширение (в интервале т-р 20—800° С) 1,2%;  $t_{пл}$  1380° С; при т-ре 900° С переходит в бета-сподумен с увеличением объема на 30%. С. встречается гл. обр. в литневых *пегматитах*. Альфа-сподумен получают в условиях каталитического гидротермального синтеза, монокристаллы бета- и гамма-сподумена выращивают из шихты сподуменового состава методом кристаллизации из раствора в расплаве ванадата лития. Бета-сподумен — одна из осн. кристаллических фаз литиевоалюмосиликатных *ситаллов*. С. применяют в электрокерамическом произ-ве; прозрачные кунцит и гидденит используют как драгоценные камни.

Лит.: Торопов Н. А., Барзакowski В. П. Высокотемпературная химия силикатных и других окисных систем.



—Л., 1963; Лазаренко Е. К. Курс минералогии. М., 1971; Иоффе В. А., Зонн З. Н. Выращивание монокристаллов  $\beta$ -авкритита и  $\beta$ -сподумена. В кн.: Рост кристаллов, т. 9. М., 1972.

А. С. Вишневский.

**СПОКОЙНАЯ СТАЛЬ** — сталь, полностью раскисленная после выплавки марганцем, кремнием, алюминием и др. *раскислителями*. Исполняется с 70-х гг. 19 в. Сталь затвердевает спокойно, без заметного выделения газов, но с *усадкой*, приводящей к образованию в верхней части слитка (отливки) глубокой усачной раковины и околосуадочной рыхлости объемом 3—3,5%, вследствие чего металл разливают в изложницы, снабженные утеплительными прибыльными подставками, теплоизоляционными вкладышами, или применяют другие способы выведения усачной раковины и рыхлости в верхнюю часть слитка. При прокатке эту часть слитка (прибыль) объемом 8—18% удаляют. В отличие от *кипающей стали* *спокойной стали* того же хим. состава С. с. характеризуется меньшей *ликвацией*, лучшими прочностными св-вами, но меньшим (на 8—10%) выходом годного металла при прокатке и более высокой стоимостью. С. с. подразделяют на *углеродистую сталь* и *легированную сталь*. Углеродистая сталь бывает низко- (менее 0,25% С), средне- (0,25—0,6% С) и высокоуглеродистой (более 0,6% С), легированная сталь — низко- (легированных элементов до 2,5%), средне- (от 2,5 до 6%) и высоколегированной (более 6%). По назначению С. с. подразделяют на *конструкционную сталь*, *инструментальную сталь* и сталь спец. назначения. В зависимости от хим. состава предел *текучести* сталей, характеризующий *статическую прочность* конструкций, составляет от 25 до 250 кгс/мм<sup>2</sup>. По способу выплавки С. с. подразделяют на *мартеновскую сталь* (М), *конверторную сталь* (К), *бессемеровскую сталь* (Б) и *электросталь* (Э). С. с. прокатывают на листы, фасонные и сортовые изделия. Из нее изготавливают металлоконструкции (напр., фермы мостов, сосуда, корпуса судов и вагонов), детали машин и механизмов, режущие и измерительные инструменты.

Лит.: Нехендз Ю. А. Стальные листы. М., 1948; Абросимов Е. В. И др. Металлургия стали. М., 1961;

Смоляренко Д. А. Качество углеродистой стали. М., 1969; Явойский В. И. [и др.]. Металлургия стали. М., 1973.

В. Н. Сатко.

**СПОНГОЛИТ** (от греч. σπόγγος — губка и λίθος — камень) — кремнистая осадочная горная порода, сложенная более чем наполовину спиклами кремневых губок, сцементированных кремнистым цементом. Иногда содержит примеси карбонатного или глинистого материала, средн которого нередко находятся *глаукогит*, *кварца*, спорадически фосфатных образований. Синоним: спонгиолит. По минер. составу различают С. кристобалитовые, кристобалит-халцедоновые, кристобалит-кальцитовые и халцедоновые. Текстура массивная, иногда слабо выражена слоистость, обусловленная ритмическим скоплением спикул губок. Кристобалитовые и кристобалит-кальцитовые С. отличаются повышенной *пористостью* (до 30%) и адсорбционными св-вами (см. *Адсорбция*), кристобалит-халцедоновые и халцедоновые С. — плотные, твердые низкопористые породы. Химический состав кристобалитовых и халцедоновых разновидностей Среднего Приднестровья (меловой возраст) (%):  $\text{SiO}_2$  —  $63,59 \div 95,78$ ;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  —  $0,42 \div 2,64$ ;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  —  $0,60 \div 3,40$ ;  $\text{CaO}$  —  $0,70 \div 16,45$ ;  $\text{MgO}$  —  $0,32 \div 0,40$ ;  $\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$  —  $0,18 \div 0,66$ . Развиты в осадочных толщах фанерозоя, преим. среди образований мелового и третичного возраста, образуя отдельные пласты или широкие линзы. С. формируются из губковой биомассы на дне океанов и окрайных частей окраинных морей и океанов. Пористые кристобалитовые разновидности С. используют как фильтровальный материал.

Лит.: Теодорович Г. И. Литология карбонатных пород палеозоя Урало-Волжской области. М.—Л., 1950; Семеновский Ю. М. Сидити крейди південно-західного схилу Східно-Європейської платформи. К., 1973.

Ю. Н. Сеньковский.

**СТАЛЕБЕТОН** — то же, что и *стальбетон*.

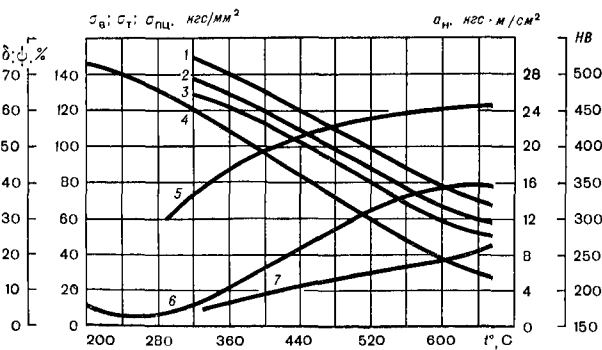
**СТАЛЬ** (нем. Stahl) — сплав железа с углеродом (не более 2%) и некоторыми другими элементами. Поскольку основным компонентом С. является железо, а атомы др. элементов

располагаются в его кристаллической решетке, в сплаве появляется свойственный железу *полиморфизм*. Вследствие влияния углерода и примесей *критические точки* в С. сдвигаются по температурной шкале, и положение их зависит от хим. состава сплава. При взаимодействии углерода с альфа- или гамма-модификацией железа образуются *твердые растворы* (по типу внедрения атомов углерода в свободные участки кристаллической решетки). В гранецентрированной кубической решетке гамма-железа, существующей при нагреве выше критической точки, растворяется практически весь углерод (предел его растворимости в гамма-железе 2,3%), образуя твердый раствор — *аустенит*. Сталь с аустенитной структурой весьма пластична, что используется при горячем деформировании стальных полуфабрикатов прокаткой, ковкой или штампованием. В объемноцентрированной кубической решетке альфа-железа растворимость углерода незначительна (при комнатной т-ре менее 0,008%). Образующийся твердый раствор наз. *ферритом*. Поскольку содержание углерода в С. промышленных сортов превышает его содержание в альфа-железе, избыточные атомы углерода, не входящие в феррит, образуют с атомами железа хим. соединение — карбид железа  $Fe_3C$ , или *цементит*. Т. о., при комнатной т-ре структура С. состоит из феррита и цементита в виде отдельных включений (т. н. структурно-свободных феррита или цементита) или в виде тонкой мех. смеси — *перлита*. Эта смесь образуется по эвтектоидной реакции, когда при охлаждении нагретой стали ниже определенной критической (эвтектоидной) т-ры аустенит претерпевает превращение с практически одновременным образованием частичек феррита и цементита (см. *Диаграмма состояния железо — углерод*). Феррит характеризуется относит. низкими прочностью и твердостью (80—100 НВ), но достаточными пластичностью и вязкостью. Цементит обладает высокой твердостью (> 700 НВ) и статической прочностью, но очень хрупок. Т. о., пер-

лит отличается хорошим сочетанием прочности, твердости, пластичности и вязкости. Относительное количество феррита, цементита и перлита в структуре сплава зависит гл. обр. от содержания углерода. Св-вами и количественным соотношением фаз определяется и многообразие св-в С. разного хим. состава. Так, в структуре стали, содержащей около 0,1% С, наблюдается преимущественно феррит. Такая сталь отличается большой пластичностью и используется (обычно малоуглеродистые кипящая сталь, полуспокойная сталь и спокойная сталь), в частности, для изготовления тонких листов, из к-рых штампуют части автомобильных кузовов и др. изделия. В структуре стали, содержащей около 0,6% С, преобладает перлит. Вследствие повышенной твердости и прочности при достаточной пластичности и вязкости такую сталь применяют, напр., для изготовления железнодорожных рельсов (см. *Рельсовая сталь*). Сталь (1% С), в структуре к-рой, наряду с перлитом, содержатся частицы структурно-свободного цементита, обладает после *закалки* большой твердостью и используется для изготовления инструмента (см. *Инструментальная сталь*), а при дополнительном легировании (хромом) — подшипников (см. *Подшипниковая сталь*). В структуре стали с более высоким содержанием углерода (1,3—1,7%) после соответствующего легирования (кремнием) и термообработки могут находиться, наряду с карбидами, включения графита (см. *Графитизированная сталь*). Св-ва С. улучшают *термической обработкой*, в основе к-рой лежит явление *полиморфизма* железа и соответственно *поллиморфизма* твердых растворов альфа- и гамма-железа. Переход феррит  $\rightleftharpoons$  аустенит и связанное с ним изменение растворимости углерода (образование или растворение цементита) происходят при нагреве или охлаждении в определенном интервале температур, ограниченном критическими точками (нижней  $A_1$  и верхней  $A_3$ ). Следствием *поллиморфизма* твердых растворов С. является *перекристаллизация* в твердом состоянии, когда изменение кристаллического строения сопровождается образованием новых зерен. Управление

тем процессом в результате, напр., отжига или нормализации приводит к получению однородной и мелкозернистой структуры. Если сталь, нагретую до появления аустенита, охлаждать с повышенными (по сравнению с применяемыми при отжиге или нормализации) скоростями, то аустенит можно переохлаждать до т-ры ниже т-ры критической точки. В результате этого полиморфное превращение аустенита в феррит и образование цементита происходят при пониженной т-ре, когда протекание диффузионных процессов затруднено. В этих условиях, по мере увеличения скорости охлаждения, формируются весьма дисперсные смеси феррита и очень мелких частичек цементита (см. *Сорбит*, *Троостит*), определяющие еще большие повышение прочности и твердости при сохранении достаточной пластичности и вязкости. В процессе сильного переохлаждения с большой скоростью аустенит претерпевает полиморфное превращение при столь низкой т-ре, что диффузионный выход углерода из кристаллической решетки подавляется, возникает *мартенсит*, представляющий собой пересыщенный и в связи с этим искаженный твердый раствор углерода в альфа-модификации железа. Образуется неравновесная тетрагональная объемноцентрированная кристаллическая решетка. Мартенсит отличается высокой твердостью ( $\geq 500 \text{ НВ}$ ), малой пластичностью и вязкостью. *Отпуск* С. приводит к распаду мартенситной структуры, связанному с выходом атомов углерода из пересыщенного тетрагонального твердого раствора. По мере повышения т-ры отпуска снятие иска-

жений решетки происходит более интенсивно, а выпавшие из решетки атомы углерода образуют более крупные частицы цементита — возникают последовательно структуры троостита отпуска и сорбита отпуска. Следовательно, выбирая ту или иную т-ру отпуска, получают различные структуры с необходимым сочетанием прочности, твердости, пластичности и вязкости (рис.). *Легирование* С. марганцем (более 1%), кремнием (более 0,4%), хромом, никелем и др. элементами способствует в сочетании с термообработкой изменению структуры и, следовательно, разнообразию св-в. Атомы легирующих элементов, входя в кристаллические решетки феррита или аустенита, изменяют св-ва твердых растворов в соответствии с природой вводимых элементов. Кроме того, образование хим. соединений между железом и легирующими элементами или между углеродом и легирующими элементами также связано с изменением св-в сплава: эти соединения могут быть твердыми, прочными, химически стойкими, жаропрочными и т. д.; соответственно изменяются и св-ва *легированной стали*. В зависимости от хим. состава различают *углеродистую сталь* и *легированную сталь*, в к-рую, кроме компонентов углеродистой С., вводят различные *легирующие материалы* (см., например, *Ванадиевая сталь*, *Вольфрамовая сталь*, *Кобальтовая сталь*, *Медистая сталь*, *Ниобиевая сталь*). По микроструктуре различают С. перлитного, мартенситного, аустенитного, ферритного и карбид-



Зависимость предела прочности на растяжение (1), предела текучести (2), предела пропорциональности при растяжении (3), твердости (4), относительного сужения (5), ударной вязкости (6) и относительного удлинения (7) стали марки Ст. 45 от температуры отпуска.

ного класса. Структура С. перлитного класса после нормализации состоит из перлита (сорбита, троостита), перлита и феррита или перлита и цементитных карбидов. К С. мартенситного класса относятся легированные стали с пониженной критической скоростью закалки; после охлаждения на воздухе в них образуется мартенситная структура. В С. аустенитного класса под влиянием легирующих элементов (никеля, марганца) точка полиморфного превращения твердого раствора на основе гамма-железа в твердый раствор на основе альфа-железа находится ниже комнатной т-ры. После нормализации структура такой стали состоит из аустенита или аустенита и карбидов. К ферритному классу относятся стали, легированные элементами, суживающими и замыкающими на диаграмме состояния область существования твердого раствора на основе гамма-модификации железа. При определенном содержании легирующих элементов (хрома, кремния, алюминия и др.) сталь после нормализации отличается структурой, состоящей из феррита или феррита и карбидов. С. с высоким содержанием углерода и карбидообразующих элементов составляет карбидный класс. В литом состоянии такая С. содержит ледебуритную эвтектику, в деформированном состоянии — первичные и вторичные карбиды. По способу произ-ва различают *мартеновскую сталь*, *конверторную сталь* и *электросталь*. Мартеновскую сталь выплавляют в мартеновских печах из чугуна и сталеного лома. Универсальность мартеновского процесса позволяет получать качественную С. различных марок. Качество мартеновской С. повышают, осуществляя вакуумирование при разливке (см. *Вакуумированная сталь*), а также микролегируя обычно редкоземельными металлами (см. *Модифицированная сталь*). Конверторную сталь получают в конверторах, продувая жидкий чугун сжатым воздухом, чистым кислородом или газовыми смесями (кислородом с углекислым газом или с водяным паром). Конверторным способом выплавляют подавляющее количество

С. массовых марок. Для произ-ва электростали используют электр. печи (дуговые и индукционные, вакуумно-дуговые, вакуумно-индукционные, электроннолучевые), в к-рых выплавляют в основном высоколегированные сплавы. В сталеплавильном произ-ве используют также электрошлаковый переплав. По качеству различают С. обыкновенного качества (углеродистую, содержащую не более 0,7% С), выплавляемую преим. в мартеновских печах или конверторах и разливаемую в сравнительно крупные слитки, С. качественную (углеродистую или легированную), выплавляемую обычно в кислых мартеновских или электр. печах с соблюдением более строгих требований к составу шихты (в первую очередь, к содержанию серы и фосфора), к процессам выплавки и разливки (см. *Качественная сталь*), а также С. высококачественную (углеродистую и гл. обр. легированную, чаще всего усложненного хим. состава), выплавляемую в электр., в т. ч. вакуумных печах, с жесткими требованиями к хим. составу, к содержанию *неметаллических включений*. Для улучшения качества легированную С. обрабатывают синтетическими *шлаками*. Качественную и высококачественную С. используют только после тщательного контроля, предшествующего изготовлению ответственных изделий. Контроль ее качества предусматривает определение характера макроскопического строения в продольном и поперечном направлении на темп-летах и образцах (выявляется наличие *пористости, ликвации, флокенов, волосовин*, контролируется распределение серы и фосфора), анализ мех. св-в в соответствии с требованиями стандартов и технических условий, изучение микроструктуры на травленых и нетравленых шлифах (контролируют, напр., обезуглероженный слой, количество и распределение неметаллических включений, величину зерна, карбидную неоднородность — *строчечность, прокаливаемость*). С. с особыми физ. и хим. св-вами контролируют на стойкость против коррозии, *жаропрочность*, ваттные потери, *коэрцитивную силу*, а также подвергают другим видам спец. контроля. В зависимости от назначения различают *конструк-*

**ационные стали**, подвергаемые термообработке и используемые для изготовления деталей машин и механизмов (*автоматная сталь, высокопрочная сталь, мартенситностареющая сталь*). С. с низким содержанием углерода и хорошей *свариваемостью*, используемые для изготовления конструкций зданий, мостов, судов, вагонов (напр., *кровельная сталь, заклепочная сталь, мостостроительная сталь, судостроительная сталь*), объединяют в группу *строительных сталей*. Инструментальные стали, из к-рых изготовляют режущий, измерительный и штамповый инструмент, обычно поставляют в калиброванном виде (см. *Калиброванная сталь*). К сталям с особыми физ. и хим. св-вами относятся *износостойкая сталь, жаропрочная сталь, жаростойкая сталь, кислотостойкая сталь, клапанная сталь, коррозионностойкая сталь, магнитная сталь, немагнитная сталь, нержавеющая сталь, электротехническая сталь* и др., применяемые в электротехнике, хим. пром-сти и т. д. С. используют в литом (см. *Литая сталь*) или деформированном (см. *Деформируемая сталь*) виде. Осн. способом деформирования является горячая прокатка. Из С. изготовляют фасонные профили, используемые в строительстве, — швеллеры, балки, арматуру (см. *Арматурная сталь*), рельсы, прутки или полосы, листы, ленты, проволоку (катанку), канаты (см. *Канатная сталь*) и др. изделия. См. также *Железоуглеродистые сплавы*.

**Лит.:** Месъкин В. С. Основы легирования стали. М., 1964; Металловедение и термическая обработка стали. Справочник, т. 1. М., 1961; Новиков И. И. Теория термической обработки металлов. М., 1974. М. Л. Бернштейн.

**СТАЛЬБЕТОН**, *с т а л ь б е т о н* — бетон, получаемый в результате твердения минерального вяжущего (высокомарочного *портландцемента*), заполнителей (преим. металлочастицы) и воды; разновидность особо *тяжелого бетона*. Расход цемента 350 кг, расход воды 180—210 л на 1 м<sup>3</sup> бетона. В качестве крупных *заполнителей* для С. применяют стальную дробь, стальные отходы, стержни, опилки. Мелкие заполнители: чугунная дробь, мелкая лимонитовая руда, кварцевый песок. Перед применением металлический заполни-

тель очищают от масла горячей водой или острым паром. Возможна очистка методом искусственного ржавления (неоднократного увлажнения морской водой и высушивания). Поверхность металлических заполнителей должна быть шероховатой, размер его зерен 5—100 мм. Не применяют в качестве заполнителя витую стружку. С. характеризуется жесткой консистенцией; осадка конуса 5—7 см, удобоукладываемость 20—30 сек, объемная масса 3700—6000 кг/м<sup>3</sup>, прочность на сжатие 120—200 кгс/см<sup>2</sup>. Применяют С. для биологической защиты от гамма-лучей и нейтронов, при строительстве ядерных реакторов и ускорителей, как твердое, износостойкое покрытие для полов пром. сооружений, складских помещений, ступеней. С. рекомендуется применять в сухих помещениях. Укладывают С. горизонтальными слоями, уплотняют вибраторами. Возможно раздельное бетонирование с послойным вдавливанием крупного стального заполнителя в предварительно подготовленную массу, состоящую из цемента и мелкого заполнителя.

**Лит.:** Десов А. Е. Тяжелые и гидратные бетоны. М., 1956; Комаровский А. Н. Строительство ядерных установок. М., 1969. Е. М. Чистова.

**СТАРЕНИЕ МАТЕРИАЛОВ** — изменение физико-хим. и мех. свойств и структуры материалов при эксплуатации или длительном хранении. Происходит в материалах с повышенным уровнем внутренней энергии. Такие материалы находятся в неустойчивом (метастабильном) состоянии и стремятся самопроизвольно перейти в более устойчивое (стабильное) состояние. В металлических и мп. неметаллических материалах старение связано с распадом пересыщенного *твердого раствора*, что обусловлено ограниченной *растворимостью* компонентов в осн. элементе *твердого раствора*, уменьшающейся с понижением т-ры. Распад исследуют с помощью *рентгеновского анализа*, *микроскопического анализа*, *калориметрического анализа*, *дилатометрического анализа*, магнитного и резонансных методов анализа, измерения *твердости* и электромагнитных

характеристик, а также гидростатического взвешивания. Вид распада устанавливают гл. обр. по данным рентгеновского и микроскопического анализов. Осн. видами распада пересыщенных твердых растворов являются общий (гомогенный), локализованный (гетерогенный), непрерывный и прерывистый. Общий и локализованный распады характеризуют состояние микроструктуры, а непрерывный и прерывистый — вид зависимости периода кристаллической решетки ( $a$ ) от продолжительности развития процесса. Общий распад развивается одновременно во всем объеме материала вследствие межатомного взаимодействия; при этом период решетки исходного твердого раствора либо остается практически постоянным, либо изменяется с течением времени старения. При пост. периоде решетки может, однако, изменяться дифракционная картина, что связано с образованием т. н. зон Гинье — Престона, со спинодальным распадом или выделением когерентных зародышей изоморфной фазы из-за наличия сателлитов либо тяжелой вблизи осн. дифракционных рефлексов решетки. Спинодальный распад наблюдается, напр., в таких материалах, как  $B_2O_3$  —  $PbO$  —  $Al_2O_3$ ;  $CoFe_2O_4$  —  $Co_3O_4$ ;  $Fe$  —  $FeO$ ;  $PbS$  —  $PbFe$ ;  $Ti_2O$  —  $SnO_2$ ; его развитие происходит уже при *закалке*. Эти процессы исследуют с помощью дифракционной электронной микроскопии. Изменение периода решетки при старении может происходить непрерывно и прерывисто. Механизм распада пересыщенного твердого раствора, к-рому присущ тот или иной характер этого изменения, наз. соответственно непрерывным и прерывистым. Постепенное обеднение твердого раствора легирующим элементом в процессе старения сопровождается плавным (непрерывным) изменением периода решетки, наблюдаемым по смещению дифракционных рефлексов исходной решетки в сторону меньших или больших брегговских углов, что обусловлено увеличением или уменьшением этого периода и зависит от соотношения размеров атомов растворителя

и сегрегата. Поскольку при этом проявляется лишь одна система рефлексов от решетки исходного твердого раствора (рефлексы выделяющейся фазы вследствие высокой дисперсности часто не наблюдаются), такой механизм наз. однофазным. В процессе прерывистого распада период решетки изменяется скачкообразно. На дифракционной картине наблюдаются две системы рефлексов — от решетки исходного и обедненного твердых растворов. Такой механизм распада наз. двухфазным. Концентрация обедненного твердого раствора при т-ре старения обычно близка к равновесной. При прерывистом распаде с течением времени старения положение рефлексов не меняется, происходит ослабление интенсивности исходной системы рефлексов и усиление системы рефлексов, соответствующей решетке обедненного твердого раствора. К концу старения остается одна система, соответствующая решетке обедненного твердого раствора. В *ферромагнитных материалах* при однофазном механизме наблюдается одна *Кюри точка*, плавно изменяющаяся в процессе старения, при двухфазном механизме некоторое время сосуществуют две Кюри точки. В *сверхпроводящих материалах* (напр., в сплавах свинец — сурьма, свинец — олово) непрерывный и прерывистый распады сопровождаются соответственно непрерывным и прерывистым изменением критического магн. поля с течением времени старения. Изменение микроструктуры стареющего материала может сопровождаться как непрерывным, так и прерывистым изменением периода решетки. Так, образование *видманитеттовой структуры*, наблюдаемое при *перестаривании металлов*, сопровождается, как правило, непрерывным изменением периода решетки. При общем распаде, связанном с выделением статистически распределенных в объеме материала частиц, период решетки может изменяться как непрерывно (напр., в сплавах алюминий — медь, алюминий — кремний), так и прерывисто (в сплавах золото — медь — серебро). Локализованный распад развивается на несовершенствах кристаллического строения. Различают несколько разновидностей такого распада: гетеро-

генный распад на границах зерен, выделения на плоскостях скольжения, явление «посветления», ячеистый распад, выделения на *дислокациях* (см. вклейку сс. 448—449). При гетерогенном распаде на границах зерен и ячеистом распаде вид структуры материала определяется увеличением микроскопа. Если увеличение невелико, микроструктура представляет собой темные зоны повышенной травимости. В некоторых материалах, напр. NaCl — KCl, возникновение зон гетерогенности микроструктуры наблюдается по образованию областей помутнения кристалла, к-рые в процессе старения растут, занимая все больший объем. Если увеличение достаточно велико, зоны гетерогенного распада на границах зерен проявляются в виде скоплений произвольно ориентированных выделений (напр., в сплавах железо — олово, железо — вольфрам, железо — молибден). Площадь, занимаемая ими, растет; однако между исходным твердым раствором и зонами распада нет четкой границы раздела. При ячеистом механизме зоны распада (ячейки) имеют эвтектоидоподобную структуру и состоят из чередующихся пластинчатых фаз выделения и обедненного твердого раствора с кристаллической структурой исходного твердого раствора, но с отличной от него кристаллографической ориентацией. Зона распада отделена от исходного твердого раствора высокоугловатой границей раздела, к-рая перемещается в процессе ее роста. Образование и рост зон могут сопровождаться непрерывным (напр., в сплавах никель — бериллий) или прерывистым (в сплавах медь — серебро, кобальт — вольфрам) изменением периода решетки. В отличие от др. механизмов старения при ячеистом распаде происходит диспергирование кристаллической структуры материала. Исходный *монокристалл* в процессе старения превращается в *полукристалл*. Восстановлению монокристаллическости способствует длительный гомогенизирующий отжиг, напр. в сплавах никель — бериллий, свинец — кадмий. Явление «посветления» наблюдается после длительного старения при повышенных температурах в сплавах алюминий — медь, алюминий — цинк, никель — хром, никель —

хром — кобальт и представляет собой наложение процессов выделения и рекристаллизации. Выделение на дислокациях, часто наблюдающееся в металлах, является одним из наиболее характерных механизмов старения *полупроводниковых материалов*. С. м. обычно происходит по нескольким механизмам, к-рые следуют один за другим во времени или проявляются одновременно. Осн. параметрами, определяющими механизм и скорость старения, являются т-ра и концентрация твердого раствора. Изменение одного из них часто приводит к смене механизма старения. Так, в кристаллах NaCl — KCl при значительном понижении или повышении т-ры общий распад, характерный для данного материала в ср. температурном интервале, сменяется локализованным распадом. Аналогично меняется механизм старения и у металлических материалов (сплавов алюминий — серебро, медь — индий, железо — цинк). Наряду со старением, обусловленным распадом пересыщенного твердого раствора, существуют процессы иной природы. Так, в силикатных материалах, представляющих собой многокомпонентные твердые растворы (напр., стекло), старение связано с т. н. «расстекловыванием». В процессе эксплуатации стекло постепенно утрачивает аморфную структуру и приобретает кристаллическое строение. Вследствие недостаточно точного соблюдения состава шихты или изменения т-ры при изготовлении в стекле возникают зародыши *кристаллизации*. В дальнейшем, разрастаясь, они способствуют развитию явления зарухания: образуется большое число сильно вытянутых кристаллов, вызывающих снижение прозрачности. Старение повышает хрупкость стекла, приводит к *газопроницаемости*. При повышенных т-рах процесс старения стекла может активизироваться. В отличие от металлических полупроводниковые материалы, основой к-рых обычно являются германий, кремний, мышьяк и др., стареют при довольно низком содержании примесных атомов ( $\sim 10^{-2}\%$ ). Даже весьма малое количество примесей приводит

к значительному изменению электр., хим., мех., тепловых и магн. св-в. Старение таких материалов очень часто служит причиной деградации, дрейфа осн. параметров полупроводниковых приборов. Со старением, в частности, связаны: возрастание обратного тока диодов, неуправляемых обратных токов коллекторного и эмиттерного переходов транзисторов, ухудшение переключающих и др. характеристик. Ухудшение св-в полупроводниковых материалов связано не только с наличием частиц выделений, но и с полями напряжений, к-рые генерируют эти частицы и др. источники. Во мн. материалах старение протекает одновременно по нескольким механизмам, один из к-рых может преобладать над остальными. Дополнительное легирование, предварительная деформация, давление, различные виды облучения (нуклонное, акустическое, электромагнитное и др.) определенным образом воздействуют на скорость и механизм старения. Некоторые из них применяют для подавления или инициирования того или иного механизма старения с целью получения необходимого спектра св-в. Обычно С. м. приводит к изменению размеров, увеличению прочности, коэрцитивной силы, к снижению пластичности, вязкости и электрического сопротивления. Хим. св-ва материала могут заметно ухудшаться, хотя некоторые из них (напр., коррозионная стойкость) в значительной степени определяются св-вами образующейся при старении фазы. С. м. используют как термическую обработку для улучшения св-в сплавов (см. *Старение металлов*). Предварительное состаривание материалов применяют, напр., для обеспечения стабильности св-в и размеров изделий в процессе эксплуатации. Такой обработке часто подвергают измерительные инструменты и детали для прецизионных станков. Иницируя С. м. по определенному механизму, можно получить особые св-ва. Диспергирование структуры при ячеистом распаде применяют, напр., для измельчения зерна материала, а специфическая слоистая структура, образующаяся

при этом распаде, может быть использована для создания новых сверхпроводящих материалов. Лит.: Меламедов И. М. Физические основы надежности. Л., 1970; Чустов К. В. Модулированные структуры в стареющих сплавах. К., 1975; Hunsicker H. Y., Stumpf H. C. History of precipitation hardening. В кн.: Sorby Centennial Symposium. History metallurgy. New York — London — Paris, 1965, О. А. Шматко.

**СТАРЕНИЕ МЕТАЛЛОВ** — изменение структуры и свойств технических металлов (сплавов) в результате распада пересыщенного *твердого раствора*. Пересыщенный твердый раствор, полученный после *закалки* (быстрого охлаждения) из однофазной области в двух- или многофазную, если *растворимость* одного компонента сплава в другом уменьшается с повышением т-ры, оказывается в неравновесном (метастабильном) состоянии и достигает состояния равновесия после выделения избыточного количества растворенного компонента в виде второй фазы. Если этот процесс протекает самопроизвольно при комнатной т-ре, его называют естественным старением (холодным), в отличие от искусственного старения (горячего), для реализации к-рого закаленный сплав нагревают. Распад пересыщенного твердого раствора может происходить прерывисто (локально) или непрерывно (однородно). Прерывистый распад обычно начинается на границах зерен или др. дефектах кристаллической решетки, протекает по диффузионному механизму и обуславливается ростом областей уже распавшегося твердого раствора за счет исходного. Часто эти области отличаются *ячеистой структурой*, поэтому прерывистый распад наз. также ячеистым. Прерывистый распад происходит преим. в сплавах меди с серебром, меди с бериллием, никеля с бериллием, меди с индием, кобальта с вольфрамом или свинца с оловом. Непрерывный распад протекает одновременно во всем объеме сплава. Он характерен для старения, при к-ром структура фазы выделения близка к структуре исходного твердого раствора (матрицы). Этот распад происходит в основном в сплавах никеля с алюминием, никеля с кремнием, никеля с титаном, никеля с хромом и алюминием, меди с



кобальтом, меди с титаном, кобальта с ниобием и кобальта с танталом. Различают гомогенный и гетерогенный механизмы зарождения частиц новой фазы. Гомогенный механизм осуществляется только в результате межатомного взаимодействия, без помощи дефектов (за исключением *вакансий*). Гетерогенный механизм обуславливается наличием дефектов кристаллического строения, облегчающих зарождение частиц новой фазы. Существенную роль играют границы зерен, *дислокации* и дефекты упаковки. При прерывистом распаде частицы зарождаются в основном по гетерогенному механизму, при непрерывном распаде — по гомогенному. Прерывистый распад характеризуется, как правило, образованием сразу частиц равновесных выделений, структура которых отличается от структуры матрицы. Непрерывный распад характеризуется последовательностью стадий старения, зависящей от степени пересыщения твердого раствора. При низкой *т-ре*, когда пересыщение велико, перед выделением равновесной фазы возникают промежуточные (метастабильные) структурные состояния (т. н. стадии «предвыделения»). Возникшие еще при высоких *т-рах* (в области однофазного твердого раствора) или в результате низкотемпературного нагрева небольшие скопления атомов растворенного элемента (сегрегаты, кластеры) в процессе роста образуют более крупные скопления размером в несколько десятков ангстрем — зоны Гинье — Престона (обогащенные легирующим элементом области) различной формы: пластинчатые — в сплавах алюминия с медью и меди с бериллием, равноосные — в сплавах алюминия с серебром и алюминия с цинком. В др. случаях такие скопления атомов представляют собой уже когерентные зародыши промежуточных или равновесных фаз, образующихся в процессе роста «модулированную структуру» — более или менее правильно расположенные в объеме сплава когерентные частицы фазы выделения. Их обнаруживают рентгенографическими (по аномальному диффузному рассеянию) или электронномикроскопическими методами. На начальной стадии старения зоны или зародыши новой фазы полностью

сопряжены (когерентны) с матрицей, т. е. на сопрягающихся атомных плоскостях конфигурация атомов в обеих фазах одинакова; при этом морфология выделения (форма и характер пространственного распределения), ориентационные соотношения фаз, а также величина искажений решеток матрицы и выделения определяются различием атомных объемов кристаллических решеток фаз, их упругими св-вами, количеством фазы выделения. Морфологию выделения существенно изменяют наложением внешних воздействий: магн. поля или сжимающей (растягивающей) нагрузки. С увеличением *т-ры* или продолжительности нагрева зоны или зародыши новой фазы растут, когерентность их решетки с матричной может нарушиться (с возникновением дислокационной межфазной границы) и они приобретут более равновесную структуру, образуя частицы промежуточных или стабильных выделений. Наряду с этим возможно растворение зон или зародышей и независимое зарождение промежуточных или равновесных фаз, что приводит к явлению возврата. Механизм выделения в сплавах объясняется несколькими теориями старения, в т. ч. нуклеационной, флуктуационной и теорией спинодального распада. По нуклеационной теории, новая фаза образуется вследствие возникновения ядер — зародышей, способных к росту и имеющих границу раздела с исходной матрицей. Эта теория удовлетворительно объясняет ту стадию старения, когда образуются частицы промежуточных или стабильных выделений. Согласно флуктуационной теории, возможен распад сплава вследствие образования *сегрегаций* без образования зародышей, однако предусматривается необходимость энергетического барьера при возникновении стабильных сегрегаций и некоего инкубационного периода, в течение которого они формируются. Эта теория применима к анализу зонной стадии распада. По теории спинодального распада, характерной особенностью старения является отсутствие энергии активации образования зародыша новой фазы

и спонтанное расслоение твердого раствора при охлаждении его ниже спинодали (геометрического места точек, где вторая производная свободной энергии твердого раствора по составу равна нулю). Спинодальный распад протекает в течение нескольких микросекунд, поэтому в сплавах он может происходить в процессе закалки. Внутри спинодальной области допускают явление «всходящей» диффузии, вследствие чего скорость распада здесь в несколько раз выше, чем вне ее. Спинодальный распад предполагают в сплавах золота с никелем, золота с платиной, железа с хромом, алюминия с цинком, а также в сплавах *кунифе*, *тикональ* и др., где исходный твердый раствор расслаивается на два твердых раствора с близкими кристаллическими структурами. На С. м. сильно влияет легирование дополнительными компонентами. Малые примеси (до 1 ат.%) изменяют кинетику образования зон Гинье — Престона и промежуточных выделений в *алюминия сплавах*, а также рост областей модулированной структуры в сплавах с остроупорным распадом (меди с титаном, никеля с алюминием и др.). В аустенитных сталях (типа железо — никель — хром — титан) малая добавка алюминия (0,5—1%) подавляет прерывистый распад по границам зерен, что значительно увеличивает их *пластичность*. Если закаленный сплав перед старением подвергнуть холодному пластическому деформированию, механизм и кинетика старения могут существенно измениться. Так, после деформирования значительно понижается т-ра, при к-рой стареют сплавы алюминия с кремнием и меди с оловом. В сплавах алюминия значительное пластическое деформирование может даже подавить зонную стадию и сразу привести к выделению промежуточных или равновесных фаз. Небольшое деформирование замедляет образование зон Гинье — Престона, но значительно ускоряет возникновение промежуточной  $\theta'$ -фазы (сплав алюминия с медью). Увеличивая количество дислокаций в объеме сплава, деформирование может привести к частичному или пол-

ному подавлению прерывистого выделения и благоприятствует непрерывному распаду (сплавы меди с магнием, меди с индием). В сплавах после старения пластическое деформирование вызывает «разрушение» зон, когерентных частиц промежуточных фаз или областей модулированной структуры; при этом может возникнуть явление деформационного возврата, когда св-ва состаренного сплава после деформирования приближаются к св-вам сплава в исходном, закаленном состоянии. Старение сопровождается существенным изменением мех., электр., магн. и др. свойств сплавов. На начальных стадиях старения изменяются гл. обр. электр. св-ва (*электропроводность*, термоэдс, эффект Холла), что связано с образованием в матрице кластеров или зон. В процессе роста зон или возникновения когерентных промежуточных фаз увеличиваются *твердость и прочность*, повышаются *коэрцитивная сила* и *электропроводность магнитных материалов* (на самых ранних стадиях старения электропроводность может уменьшаться). С увеличением т-ры или продолжительности старения изменение св-в сплавов проходит через максимум и в конечном итоге при возникновении двухфазной, близкой к равновесной, структуры св-ва могут достигнуть исходного значения (см. *Перестаривание металлов*). Старение используют для улучшения св-в сплавов, напр. для повышения прочности *алюминиевых, медных и титановых сплавов*, а также сталей (особенно *мартенситностареющих сталей*), для повышения *жаропрочности* никелевых и кобальтовых сплавов, для получения высоких параметров некоторых *сверхпроводящих материалов* или улучшения характеристик *магнитно-твердых материалов*. Чтобы получить более однородную структуру состаренного сплава с оптимальным сочетанием прочностных и пластических св-в, применяют двухступенчатое старение, заключающееся в последовательном низко- и высокотемпературном старении, что влечет за собой довольно однородное распределение дисперсных выделений в матрице. Такая структура более стойка к перестариванию. Иногда старение повышает *хрупкость* спла-

ство, особенно если оно происходит вследствие образования фаз на основе примесей внедрения (азота, кислорода, углерода) и выделения этих фаз на границах зерен. Старение с участием примесей внедрения наблюдается в деформированных материалах (деформационное старение). Оно может протекать как в процессе вылеживания после деформирования при комнатной т-ре (статическое), так и при самом деформировании (динамическое). Обычно деформационному старению подвержены сплавы с объемноцентрированной кубической решеткой, растворимость элементов внедрения в к-рых мала. Механизм деформационного старения заключается в образовании атмосфер атомов примесей, а затем и фаз выделения (*карбидов, нитридов*) на дислокациях, что уменьшает их подвижность, вызывая изменение мех. св-в сплавов (напр., появление сильно выраженного предела *текучести*). См. также *Дисперсионное твердение, Старение материалов, Стареющие сплавы*. Лит.: Буйнов Н. Н., Захарова Р. Р. Распад металлических пересыщенных твердых растворов. М., 1964; Захарова М. И. Атомнокристаллическая структура и свойства металлов и сплавов. М., 1972; Старение сплавов. Пер. с англ. М., 1962; Гинье А. Неоднородные металлические твердые растворы. Пер. с англ. М., 1962; Ван Бюрен. Дефекты в кристаллах. Пер. с англ. М., 1962; Келли А., Николсон Р. Дисперсионное твердение. Пер. с англ. М., 1966.

К. В. Чистов.

**СТАРЕЮЩИЕ СПЛАВЫ**, дисперсионно-твердеющие сплавы — сплавы, изменение свойств которых происходит в результате старения металлов. Впервые С. с. на основе алюминия, содержащие 0,5% Mg и 4% Cu (*дуралюмины*), применили в Германии после первой мировой войны. Позднее С. с. стали создавать на медной, железной, никелевой, кобальтовой, хромовой и др. основах, используя их как конструкционные, жаропрочные и жаростойкие материалы, а также сплавы со спец. физ. и мех. св-вами. С. с. подразделяют на литейные и деформируемые. К литейным относятся в основном жаропрочные сплавы (алюминиевые сплавы марки АЛ, железные сплавы типа ЖС-6К, ЭИ961Л и др.) и сплавы коррозионно-стойкие (сплавы системы алюминий — магний с добавками кремния, марганца, титана и бериллия, желе-

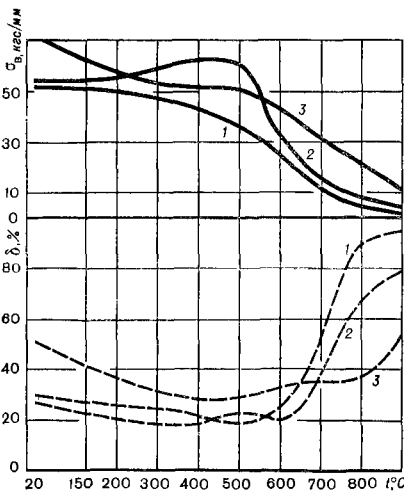
зохромистые сплавы с добавками кремния, марганца и никеля). Большинство деформируемых С. с. после отливки подвергают горячей ковке, прокатке и штампованию в зависимости от профиля требуемого изделия. Затем для достижения однородности *твердого раствора* осуществляют *закалку* и последующее старение. Изделия из литейных С. с. после отливки подвергают только старению. Иногда сочетают высокотемпературное деформирование и последующее низкотемпературное старение (см. *Термомеханическая обработка металлов*). С. с. для постоянных магнитов подвергают сложной *термомангнитной обработке*, заключающейся в закалке с определенной скоростью и старении в магнитном поле. Чтобы улучшить св-ва, С. с. дополнительно легируют или применяют различные виды сложных термообработок. Так, дополнительное легирование С. с. на железоникельхромистой основе молибденом существенно улучшает прочностные и жаропрочностные характеристики (сплав марки 36НХТЮМ5). Для улучшения св-в С. с. на основе алюминия сочетают низко- и высокотемпературное старение. С. с., упрочняющиеся в результате старения, наз. дисперсионно-твердеющими. К ним относятся сплавы типа дуралюминов марок Д1П, Д1, Д169, Д16П, Д18, Д18П, Д19 и Д19П, содержащих 3—5% Cu, 1—2% Mg и до 1% Mn. Применяют также С. с. меди с бериллием — *бериллиевые бронзы* (марок БрБ2, БрБ2,5), содержащие 1,9—2,6% Be, 0,2—0,5% Ni. С. с. на железной основе являются железохромистые аустенитные сплавы марок 36НХТЮ и 36НХТЮМ5. Их хим. состав: 35—37% Ni, 11—14% Cr, 2,7—3,2% Ti, 0,9—1,2% Al, 0,8—1,2% Mn, ≤ 0,05% C, остальное — железо. К С. с. на основе железа относятся также мартенситностареющие стали, содержащие обычно 17—19% Ni, 7—9% Co, 4,5—5,5% Mo, 0,6—0,9% Ti, остальное — железо (марки Н18К9М5Т). Основой жаропрочных С. с. являются системы никель — хром, никель — хром — кобальт и железо — хром — никель с добав-

ками алюминия, титана и ниобия. Находят пром. применение никелевые сплавы марок ЭИ437А (ХН77ТЮ) и ЭИ445Р (ХН67ВМТЮ), железные жаропрочные сплавы марок ЭИ164, ЭИМ696М, ЭИ786 и ЭИ787. Никелевые жаропрочные С. с. содержат 0,06—0,15% С, 16—20% Cr, 0,5—7% Al, 1—3% Ti и 2—10% W, иногда 5—12% Co (марки ЭИ661, ЭИ875 и ЭИ929), 0,5—1,3% Nb (марка ЭИ598) и 0,1—1% V (марки ЭИ617 и ЭИ826). Жаропрочные С. с. на железной основе содержат  $\leq 0,1\%$  С, 10—17% Cr, 21—35% Ni, 0,5—2,0% Al, 1—3% Ti и 2—5% W или 1,0—1,6% Mo (марка ЭИ696М). В результате старения многие св-ва С. с. существенно улучшаются: повышается твердость и прочность, жаропрочность и жаростойкость, увеличиваются электропроводность и коэрцитивная сила. Несколько снижается пластичность. Так, предел прочности на растяжение сплава Д16 изменяется от 21 (в отожженном состоянии) до 47 кгс/мм<sup>2</sup>, предел текучести — от 11 до 33 кгс/мм<sup>2</sup>, твердость — от 42 до 105 кгс/мм<sup>2</sup>, удлинение — от 8 до 17% после закалки от т-ры 500°С в воде и естественного старения в течение четырех суток. Бериллиевые бронзы после закалки от т-ры 760—780°С в воде и старения при т-ре 320°С в течение двух часов приобретают оптимальные св-ва: предел прочности 135 кгс/мм<sup>2</sup>, предел текучести 100 кгс/мм<sup>2</sup>, относительное удлинение 5—7%. В результате термообработки мартенситностареющие сплавы отличаются хорошим сочетанием прочности и пластичности: предел прочности 202—218 кгс/мм<sup>2</sup>, предел текучести 190—196 кгс/мм<sup>2</sup>, относительное удлинение 8—11%. Старение существенно улучшает жаропрочность С. с. Так, предел прочности никелевого сплава марки ЭИ893 при т-ре 20°С составляет 90—110 кгс/мм<sup>2</sup>, а при т-ре 800°С равен 60—75 кгс/мм<sup>2</sup>; его относительное удлинение  $\approx 20$ —30%. В С. с. на железной основе для постоянных магнитов типа альнико (см. Альни, Альниси) в результате старения коэрцитивная сила достигает 1500 э, магн. индукция 12 300 гс и макс. магн.

энергия 150 000 эрг/см<sup>2</sup>. С. с. получают в основном методами обычной и порошковой металлургии. Поскольку большинство С. с. многокомпонентны, для улучшения их качества применяют методы вакуумной электрометаллургии. Плавку ведут в электродуговых печах открытого типа с разливкой в песчаные и стержневые формы, в индукционных открытых или вакуумных печах с разливкой в керамические формы. Мелкие изделия из С. с. изготовляют точным литьем. С. с. используют в качестве конструкционных материалов (алюминиевые, титановые, магниевые, вольфрамовые, молибденовые, железные, никелевые, кобальтовые С. с.), как сплавы с заданными упругими (медные и железные С. с.), магнитными (железные и кобальтовые С. с.), сверхпроводящими (ниобиевые, ванадиевые, титановые и циркониевые С. с.), антикоррозионными (алюминиевые, титановые и хромовые С. с.) и др. св-вами. На С. с. разработаны ГОСТы 4784—65, 493—54, 5632—61, 5949—61, 7350—66 и 5582—61.

Лит.: Довгалевский Я. М. Сплавы для постоянных магнитов. М., 1954; Материалы в машиностроении. Справочник, т. 3. М., 1968; Алюминиевые сплавы. Справочное руководство. М., 1972; Приданцев М. В. Жаропрочные стареющие сплавы. М., 1973. К. В. Чистов.

Зависимость предела прочности на растяжение и относительного удлинения после разрыва сталей марок ЭИ457 (1), ЭИ657 (2) и ЭИ1Т (3) от температуры эксплуатации.



прочность материалов при монотонном и относительно медленном возрастании нагрузки. Определяется: пределом прочности на растяжение; пределом текучести; сопротивлением разрушению при растяжении; коэфф. упрочнения, характеризующим способность материалов сопротивляться пластическому деформированию и изменяющимся с увеличением степени этого деформирования. С. п. зависит от условий эксплуатации материала, в частности от т-ры (рис.). Одним из основных и наиболее распространенных является испытание материалов на растяжение. При испытании пластичных материалов строят диаграмму растяжения, позволяющую определять необходимые мех. св-ва. Если же фиксируют также изменение диаметра образца, строят, кроме того, диаграмму истинных напряжений. Если при испытаниях на растяжение шейка на образце не образуется, т. е. материал деформируется только равномерно, относительное удлинение  $\delta$  и сужение  $\psi$  связаны ур-нием  $\delta = \psi / (1 - \psi)$  и одинаково характеризуют пластичность материала. В этом случае  $\psi \approx \delta$ . Если шейка образуется, то  $\psi > \delta$ . В зависимости от типа напряженного состояния, условий деформирования (т-ры, скорости) и мех. св-в материала разрушению предшествует та или иная стадия пластического деформирования. Если мех. напряжения достигают величины, соответствующей пределу прочности, начинается разрушение в виде сдвига или отрыва. Возникновение того или иного типа разрушения зависит от св-в и структурного состояния материала, от условий, при к-рых происходит деформирование. Разрушение от сдвига характерно для вязких материалов, от отрыва — для хрупких. Хрупкие материалы испытывать на растяжение трудно, вследствие чего используют более «мягкие» виды испытаний (сжатие, кручение, изгиб). При испытаниях на сжатие особое значение приобретают способы устройства больших контактных напряжений, вызывающих преждевременное разрушение материала. В таких случаях торцы цилиндрического образца вклеивают в углубления ме-

таллических обойм, что предохраняет его от преждевременного разрушения. При испытаниях на кручение определяют характеристики прочности и пластичности материалов. Макс. напряжения в этом случае определяют по формуле  $\tau_{\text{макс}} = 16 M_{\text{кр}} / \pi d^3$  (для сплошного круглого стержня) или  $\tau_{\text{макс}} = 16 M_{\text{кр}} / \pi d_{\text{н}}^3 (1 - \alpha^4)$  (для трубчатого круглого стержня), где  $M_{\text{кр}}$  — крутящий момент;  $d$  — диаметр сплошного стержня;  $d_{\text{н}}$  — наружный диаметр трубчатого стержня;  $\alpha$  — отношение внутреннего диаметра к наружному диаметру трубчатого стержня. Характеристики С. п. используют при определении допускаемых напряжений и коэфф. запаса прочности в расчете на прочность, а также как показатели св-в при разработке новых материалов. У лек-рых материалов есть обратная связь между характеристиками прочности и пластичности. Изменяют эти характеристики легированием, термической обработкой, термомеханической обработкой и др. Иногда характеристики С. п. определяют, измеряя твердость материала.

Лит.: Борздыка А. М. Методы горячих механических испытаний металлов. М., 1962; Дюндик И. Г. Механические испытания металлов. Справочник. К., 1962; Химшиш Ф. Ф. Нержавеющие стали. М., 1967; Писаренко Г. С. [и др.]. Сопротивление материалов. К., 1967; Писаренко Г. С. [и др.]. Прочность тугоплавких металлов. М., 1970; Руденко В. Н., Спиваков А. С. Исследование истинных характеристик прочности некоторых жаропрочных сплавов при высоких температурах. «Проблемы прочности», 1971, № 5; Методы испытаний, контроля и исследования машиностроительных материалов (Справочное пособие), г. 2. М., 1974.

В. Н. Руденко.

**СТЕКЛО** неорганическое — аморфный материал, приобретающий после охлаждения минерального расплава мех. свойства твердого хрупкого тела. В той или иной степени прозрачен, микроскопически изотропен, при тонком исследовании микрогетерогенен (см. *Дефекты стекла*). С. находится в термодинамическом неравновесном (метастабильном) состоянии и склонно к кристаллизации, особенно при высоких т-рах (700—1000° С). Однако способность С. кристаллизироваться не

проявляется или проявляется незначительно вследствие интенсивного возрастания его вязкости даже в обычных условиях охлаждения. Поэтому у С., в отличие от кристаллических веществ, нет определенной точки плавления, и при нагревании в соответствующем температурном интервале оно постепенно размягчается, переходя из твердого хрупкого в тягучее высоковязкое и, наконец, в текучее жидкое состояние — стекломассу. В процессе охлаждения вязкость стекломассы прогрессивно растет (от  $10^2$  до  $10^{13}$  пз), и в том же температурном интервале совершается обратный переход — стеклование, т. е. постепенное превращение стекломассы в стекло. Оба процесса обратимы, если при охлаждении не происходит кристаллизация С., и температурный интервал, в пределах к-рого они происходят, наз. интервалом стеклования (или интервалом размягчения). Он определяется характеристическими т-рами  $T_f$  и  $T_g$ . Т-ре  $T_f$  (обычно  $600 \div 800^\circ\text{C}$ ) соответствует одинаковая для любого С. вязкость  $10^9$  пз, при к-рой начинают проявляться св-ва стекломассы. Т-ра стеклования  $T_g$  ( $400 \div 600^\circ\text{C}$ ), при к-рой происходит переход из пластического в твердое хрупкое состояние, соответствует значению вязкости  $10^{13}$  пз. Интервал стеклования ( $T_f - T_g$ ) изменяется ( $100 \div 250^\circ\text{C}$ ) в зависимости от хим. состава и скорости охлаждения стекла и представляет собой характерную переходную область, в пределах к-рой происходит резкое изменение всех его св-в. Свойства, являющиеся функцией состояния стекла (энергия, удельный объем, энтропия и др.), и его кинетические св-ва (вязкость, электрическое сопротивление) в интервале стеклования изменяются экспоненциально, а за его пределами почти линейно. Теплоемкость и объемный коэфф. термического расширения резко изменяются в интервале стеклования, а за его пределами они мало зависят от т-ры. Теплопроводность и диэлектрические потери изменяются в интервале стеклования экстремально — с наличием максимума. В интервале

стеклования происходит резкое изменение поверхностного натяжения, к-рое у пром. стекол в расплавленном состоянии (т-ра  $1000-1300^\circ\text{C}$ ) составляет  $200-350$  дин/см, а в хрупком состоянии повышается до  $1200$  дин/см (в вакууме). Коренное изменение физико-хим. св-в С. происходит при полной (в объеме) кристаллизации С., на чем основано получение *ситаллов*. В зависимости от осн. стеклообразующих компонентов различают С. оксидные: силикатные ( $\text{SiO}_2$ ), алюмосиликатные ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ), боросиликатные ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ), бороалюмосиликатные ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ), алюмофосфатные ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ), бороалюмофосфатные ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ), алюмосиликофосфатные ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ), фосфорванадатные ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ), силикотитанатные ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ) и силикоцирконатные ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ); халькогенидные: халькогениды мышьяка ( $\text{As}_2\text{S}_3$ ,  $\text{As}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{As}_2\text{Te}_3$ ), сурьмы ( $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ ), таллия ( $\text{Tl}_2\text{Se}$ ) и др.; галогенидные: фторбериллатные ( $\text{BeF}_2$ ). Наиболее широкое применение получили С. силикатные, алюмосиликатные, боросиликатные и бороалюмосиликатные. В состав многих С. для регулирования св-в вводят окислы лития ( $\text{Li}_2\text{O}$ ), калия ( $\text{K}_2\text{O}$ ), натрия ( $\text{Na}_2\text{O}$ ), бериллия ( $\text{BeO}$ ), кальция ( $\text{CaO}$ ), магния ( $\text{MgO}$ ), стронция ( $\text{SrO}$ ), бария ( $\text{BaO}$ ), цинка ( $\text{ZnO}$ ), кадмия ( $\text{CdO}$ ), свинца ( $\text{PbO}$ ), железа ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) и др. Из силикатных наиболее сложно по хим. составу кварцевое стекло (до 99,9%  $\text{SiO}_2$ ) — наиболее тугоплавкое, с наименьшим тепловым расширением, отличающееся высокой термостойкостью, хим. стойкостью, прозрачностью (в т. ч. для ультрафиолетовых лучей), хорошими диэлектр. св-вами. Его применяют во многих отраслях техники (см. также *Кварцевое стекло*). Двухкомпонентное натрийсиликатное С. (73%  $\text{SiO}_2$  и 27%  $\text{Na}_2\text{O}$ , см. *Растворимое стекло*) отличается хорошей растворимостью в воде, и его водные растворы (см. *Жидкое стекло*) обладают хорошими вяжущими и клеящими св-вами, применяются в строительстве и др. отраслях. Из многокомпонентных силикатных наиболее широко распространены щелочносиликатные С., содержащие, кроме того, окислы кальция, магния и др. Такие

текла применяют в произ-ве посуды, тары (см. *Тарное стекло*), изделий из строительного стекла (см. *Армированное стекло*, *Полированное стекло*, *Теплозащитное стекло*) и др. Алюмосиликатные С. (особенно с ограниченным содержанием щелочных компонентов), отличающиеся тугоплавкостью, термостойкостью и хим. стойкостью, используют в произ-ве *химико-лабораторного стекла*, электровакуумного и *светотехнического стекла* (см. также *Тугоплавкое стекло*). Боросиликатные С., обладая повышенной термостойкостью и хорошими диэлектр. св-вами, позволяют вместе с тем широко изменять и точно регулировать коэфф. термического расширения ( $90 \cdot 10^{-7} \div 40 \cdot 10^{-7} \text{ град}^{-1}$ ) и т-ру размягчения. Их используют в электровакуумной технике, а также в произ-ве химико-лабораторной и термостойкой посуды и аппаратуры (см. *Пирекс*). Бороалюмосиликатные С. проявляют св-ва, типичные для алюмо- и боросиликатных С., вследствие чего получили наибольшее распространение как *техническое стекло* в производстве различных изделий (см. *Медицинское стекло*, *Электротехническое стекло*). Своеобразным комплексом св-в (тепло- и звукоизоляционными, фильтрационными и др.) отличаются *пеностекло*, *стеклянные волокна*, *стеклянные ткани*, *стеклянная вата*, *стеклопенки*, *стеклоприпой* и *стеклосмазки*. Св-ва С. зависят от хим. состава и структуры, а также от термической обработки (*отжига*, *закалки*), состояния поверхности и др. Зависимость некоторых св-в (плотности, коэфф. теплопроводности, удельной теплоемкости, коэфф. термического расширения, *диэлектрической проницаемости*, показателя преломления, средней дисперсии и модуля упругости) от хим. состава выражается правилом аддитивности, что дает возможность рассчитывать их, исходя из парциальных св-в (аддитивных констант) окислов или компонентов, входящих в состав стекла. Плотность уменьшается с ростом содержания *диоксида кремния*, достигая миним. значения у кварцевого стекла ( $2,2 \text{ г/см}^3$ ), и растет с увеличением содержания окислов цинка и особенно бария и свинца (при 80% PbO приближается к  $6 \text{ г/см}^3$ ). Термическая закалка (ин-

тенсивное охлаждение) снижает плотность. С. относится к упругим и хрупким твердым телам, не обладающим пластической деформацией, однако в микрообъемах и при соответствующих условиях нагружения в нем проявляются пластическая и высокоэластичная деформации. Его упругие характеристики и *микротвердость* обусловлены преим. структурно-хим. природой. Модуль упругости наиболее высок у малощелочных алюмосиликатных С. (с высоким содержанием окислов бериллия, магния и кальция), низкий — у боросиликатных С. (с высоким содержанием окиси бора), а также у С. с большим содержанием окиси свинца. Закалка снижает модуль упругости на 5—10%. Микротвердость поверхности максимальна у кварцевого и бесщелочного алюмосиликатного С., минимальна — у С. с высоким содержанием окислов бора, свинца и щелочных окислов. В обычных условиях С. присуща низкая *прочность*, поскольку при сравнительно высокой упругости в нем даже при малых деформациях (около 0,2%) развиваются большие мех. напряжения, к-рые, концентрируясь преим. на микродефектах поверхности (типа *микротрещин*), вызывают локальные перенапряжения, превосходящие предел прочности, что ведет к разрывам сплошности и прогрессивному росту трещин, т. е. к образованию множественных очагов хрупкого разрушения. В связи с этим техническая прочность С. определяется преим. прочностью (степенью дефектности) поверхности. Коэфф. прочности внутренних слоев стекла по отношению к прочности его поверхности обычно составляет 2,5—4, достигая иногда 10. На этом основаны различные способы упрочнения С., применяемые в технике (см. *Высокопрочное стекло*). На прочность С. существенно влияют способ и условия формирования, характер термической и мех. обработки, т-ра и влажность окружающей среды, а также *масштабный фактор прочности*, условия приложения и продолжительность действия нагрузки. С. свойственно явление усталости (т. е. понижение прочности при длительном внешнем

нагружении), к-рое усиливается под влиянием влаги и продуктов атмосферы, адсорбирующихся на поверхности (см. также *Усталость материалов*). С. отличается очень низкой теплопроводностью и способностью в широких пределах изменять в зависимости от хим. состава коэфф. термического расширения. Наиболее теплопроводны кварцевое, а также боросиликатные С., а у свинец- или барийсодержащих С. самая низкая теплопроводность. Повышают теплопроводность С. введением окислов алюминия, железа, магния и кальция. С повышением т-ры теплопроводность его увеличивается. Окислы кремния, бора, титана, циркония, бериллия и цинка существенно снижают термическое расширение С., окислы бария, свинца, натрия, калия и лития — повышают. Наименьшее термическое расширение свойственно кварцевому С., наибольшее — свинецсодержащим стеклам. Оно резко возрастает в области стеклования и немного повышается (на 2—5%) в результате закалки. С. значительно более стойко к действию резкого нагревания, чем резкого охлаждения, поскольку в его поверхностных слоях в первом случае создаются напряжения сжатия, а во втором — растяжения. Самое термостойкое — кварцевое стекло (выдерживает при охлаждении перепад температуры порядка 1000° С), повышенные ее показатели (150—300° С) характерны для малощелочных бороалюмосиликатных С. (напр., пирекса), а наименее термостойкие (80—100° С) обычные пром. стекла (строительное, тарное и др.). С. характеризуется высокой стойкостью к действию влажной атмосферы, воды, кислот (кроме плавиковой и фосфорной), растворов нейтральных или кислых солей, поскольку в этом случае процесс хим. коррозии со временем замедляется или вообще прекращается в результате образования тонкого поверхностного защитного слоя кремнекислоты ( $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ). Наиболее стойки к этим реагентам кварцевое, малощелочные силикатные и бороалюмосиликатные (с небольшим содержанием окиси бора) стекла. Хим. стойкость стекла

резко понижается (в 10—20 раз) при действии растворов щелочей, щелочных карбонатов (особенно соды и поташа), фосфатов, фосфорной и особенно плавиковой кислот, поскольку эти реагенты разрушают стекло с постоянной (не меняющейся с течением времени) скоростью. По интенсивности корродирующего действия реагенты располагаются по убывающей степени в таком порядке: плавиковая кислота → фосфорная кислота → растворы щелочей → растворы щелочных карбонатов → кислоты → вода. Хим. стойкость С. зависит гл. обр. от хим. состава и структуры: повышается при наличии окислов кремния, бора (до 12%), циркония, титана, алюминия, кальция, магния и цинка; понижают ее окислы щелочных металлов, бария и свинца. Повышенной *щелочестойкостью* обладают алюмосиликатные С., содержащие окислы циркония, стронция и лантана, а к действию плавиковой кислоты стойки бесщелочные алюмофосфатные и бороалюмофосфатные С., содержащие окислы бериллия, магния и цинка. Закалка снижает хим. стойкость С. Хим. коррозия С. резко усиливается с повышением т-ры и давления. С. относится к диэлектрикам, в которых в той или иной мере проявляются ионная (катионная) проводимость, структурная поляризация и диэлектр. потери (проводимости, релаксационные и структурные). Объемная *электропроводность* С. при невысоких т-рах (до 200° С) из-за малой подвижности ионов незначительна, в связи с чем стеклянные изоляторы используют для высоковольтных линий электропередачи. С увеличением содержания щелочных окислов электропроводность возрастает. Менее химически стойкие стекла, как правило, более электропроводны. *Полупроводниковые стекла* (фосфорванадатные и халькогенидные) отличаются повышенной ( $10^{-3}$ — $10^{-8}$  ом $^{-1}$ .см $^{-1}$ ) электронной или смешанной проводимостью. В обычных условиях (при т-ре ниже 100° С) электропроводность С. в значительной степени обусловлена поверхностной электропроводностью, которая во влажной атмосфере в результате гидролитического разложения поверхности стекла (особенно высоко-



щелочного) резко возрастает (до  $10^{-8}—10^{-10} \text{ ом}^{-1}$ ) и может на порядок повысить его общую электропроводность. С повышением т-ры (до  $400^\circ \text{C}$ ) электропроводность С. резко возрастает. Диэлектр. проницаемость стекол, отличающихся преим. электронной поляризацией (кварцевого, стеклообразного борного ангидрида), самая низкая, однако с ростом содержания ионов щелочных и тяжелых металлов (особенно свинца и бария), обладающих высокой поляризуемостью, она неуклонно повышается и становится высокой в связи с увеличением влияния ионной поляризации. Она также увеличивается с повышением т-ры (выше  $200^\circ \text{C}$ ) и при низких частотах (до  $50 \text{ гц}$ ). Диэлектр. потери в С. (особенно при повышенных т-рах) обусловлены преим. потерями проводимости и соответственно с ростом электропроводности возрастают — особенно резко при низких частотах (до  $50 \text{ гц}$ ) или при высоком напряжении. При сверхвысоких частотах ( $10^8—10^{10} \text{ гц}$ ) они достигают больших значений. Диэлектр. потери, как и электропроводность, зависят от хим. состава. Термическая закалка увеличивает электропроводность и соответственно угол диэлектр. потерь. Электрич. прочность С. (пробивное напряжение) в однородном электр. поле достигает высоких значений ( $100—300 \text{ кв/мм}$ ). Однако в неоднородном электр. поле отрицательно сказывается влияние теплового пробоя, вызываемого диэлектр. потерями, что ведет к резкому снижению пробивного напряжения, особенно с ростом т-ры, толщины С. и с уменьшением его термостойкости. Высокая оптическая прозрачность и способность широко изменять светопреломление и светорассеяние, а также поглощение в видимой, ультрафиолетовой, инфракрасной и рентгеновской частях спектра в зависимости от хим. состава и условий термической обработки отличают С. от других твердых тел. Кроме того, С. двойственна фоточувствительность, т. е. изменяемость спектра поглощения — появление окрашенности и смещение полос поглощения под действием ультрафиолетового и рентгеновского облучений, гамма-лучей и нейтронов. Это явление используют в производстве фотохромных стекол, а также до-

зиметрической аппаратуры и приборов радиационной техники. Некоторые стекла, содержащие активизирующие добавки (окислы редкоземельных элементов, особенно неодима), под действием мощного излучения (ксеноновой лампы) проявляют способность к стимулированной люминесценции, отличающейся высокой когерентностью, сильно выраженной монохроматичностью, наличием узких полос излучения и малой расходимостью светового пучка. На этом основывается получение лазерных стекол и устройств для квантовой электроники. С. обладает также оптической чувствительностью к действию мех. напряжений (создаваемых мех. способом или термической закалкой), под влиянием которых оно приобретает *оптическую анизотропию* — способность к двойному лучепреломлению. Это св-во позволяет применять С. для создания оптических модуляторов в оптико-электронной технике. Показатель преломления, дисперсия и коэфф. дисперсии — оптические постоянные С. — практически не изменяются с течением времени и мало чувствительны к влиянию т-ры. Их регулируют изменением хим. состава и отжигом. С увеличением содержания окислов кремния, фосфора, алюминия и фтора показатель преломления уменьшается, а коэфф. дисперсии возрастает, в стеклах же с высоким содержанием окислов тяжелых металлов (лантана, ниобия, тантала, теллура, свинца, висмута, вольфрама) показатель преломления сильно увеличивается, а коэфф. дисперсии значительно снижается. Окислы бария, кальция, цинка и кадмия также существенно увеличивают показатель преломления при незначительном уменьшении коэфф. дисперсии. Показатель преломления неуклонно увеличивается с повышением т-ры вплоть до начала размягчения стекла, а в результате его закалки понижается. Бесцветные С. отличаются высоким (до 90%) светопропусканием в видимой области спектра (поглощение света обычным листовым стеклом 3—5%, *оптическим стеклом* 0,2—3%), однако мало прозрачны для инфракрасных лучей

(пропускают до 2,5 мкм) и практически не пропускают ультрафиолетовые лучи. Повышенным светопропусканием в инфракрасной области спектра обладает кварцевое стекло (до 5 мкм), наиболее высоким — алюмофосфатные (содержащие PbO) и халькогенидные С., причем халькогенидные непрозрачны в видимой и ультрафиолетовой областях спектра. Хорошо поглощают инфракрасные лучи силикатные стекла с повышенным содержанием (до 1,5%) окислов двухвалентного железа. Ультрафиолетовые лучи сильно поглощает С., содержащее окислы свинца, железа, титана и сурьмы, а высокая прозрачность в ультрафиолетовой области свойственна кварцевому, боросиликатным и бороалюмофосфатным стеклам. С. с высоким содержанием окислов свинца или бария интенсивно поглощает рентгеновские и гамма-лучи, а С. с большим количеством окислов кадмия (до 80%) и бора (до 50%) — тепловые нейтроны. Повышенной радиационно-оптической стойкостью к действию ядерных излучений (не изменяют светопропускание, окраску) отличаются С., содержащие окись церия (до 1,5%). Высокопрозрачны для рентгеновских лучей боратные С. с высоким содержанием окислов лития и бериллия. Избирательное поглощение в видимой области спектра присуще цветным С. (содержащим окрашивающие компоненты), используемым в произ-ве светофильтров, сигнальных огней и т. п. Цвет С. зависит от вида красителя, а также валентного и координационного состояния красящего катиона. Красители придают окраску желтую ( $\text{CrO}_3$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), зеленую ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CuO}$ ), синюю ( $\text{CuO}$ ,  $\text{CoO}$ ), фиолетовую ( $\text{NiO}$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ), розовую ( $\text{CoO}$ ,  $\text{MnO}$ , металлический селен), коричневую ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeS}$ ,  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ ), красно-рубиновую (коллоидные медь или золото), от желтой через оранжевую до рубиновой (в системе  $\text{CdS}$  —  $\text{CdSe}$ ). Коэфф. отражения света от поверхности С., обычно небольшой, возрастает с увеличением показателя его преломления, угла падения лучей и неровностей поверхности и достигает высоких значений для *глушеных стекол*. Светорассеяние

обычного оптического прозрачного С. незначительно, но резко возрастает у *глушеных стекол*. С. применяют в строительстве, хим., пищевой, парфюмерной и медицинской пром-сти, приборостроении, электротехнике и др. Лит.: Справочник по производству стекла, т. 1—2. М., 1963; Бартевев Г. М. Строение и механические свойства неорганических стекол. М., 1966; Технология стекла. М., 1967; Материалы в машиностроении. Справочник, т. 5. М., 1969; Аппен А. А. Химия стекла. Л., 1970; Безбородов М. А. Химическая устойчивость силикатных стекол. Минск, 1972; Стекло. Справочник, М., 1973; Стевелс Дж. Электрические свойства стекла. Пер. с англ. М., 1961.

С. И. Сильвестрович.

**СТЕКЛОБЕТОН** — бетон, армированный стекло- или стеклопластиковыми волокнами. В качестве минер. вяжущего С. применяют высокоглиноземистый цемент (стеклоцемент) и гипс (стеклогипс). Армирующим материалом служат тросы и жгуты, свитые из тонких стеклянных нитей, вуаль, сетки из бесщелочного *стеклянного волокна*, стеклопластиковая арматура, изготовленная из бесщелочного стекловолокна диаметром 10—20 мкм с прочностью на растяжение 20 000 кгс/см<sup>2</sup>. Стеклопластиковая арматура характеризуется высокими диэлектрическими св-вами. В зависимости от назначения конструкций армирование в С. может быть сосредоточенным или дисперсным. В стеклоцементе стекловолокна армируют тончайшие слои цементного клея. Прочность на растяжение стеклоцемента 900—1200 кгс/см<sup>2</sup>. Стекложелезобетон состоит из железобетона и включенных в него полых или литых изделий из стекла, напр. пустотно-вакуумных светорассеивающих стеклянных блоков и листов различной формы. Стеклоцемент используют как конструкционный и декоративный материал, стеклогипс — для изготовления конструкций подвесных потолков, сборно-разборных перегородок, воздуховодов и др. Стекложелезобетон служит для устройства светопрозрачных наружных и внутренних ограждений, С. спец. состава — для возведения конструкций, эксплуатируемых в агрессивных средах.

Лит.: Бирюкович К. Л., Бирюкович Ю. Л., Бирюкович Д. Л. Стеклоцемент. К., 1964; Фролов Н. П. Опытное строительство из бетонных конструкций со стеклопластиковой арматурой. «Бетон и железобетон», 1973, № 11.

Н. Г. Русанова.

Первичную стеклянную нить получают из непрерывного элементарного стеклянного волокна, вытянутого через фильеры стеклоплавильного сосуда и соединенного в процессе вытягивания и замасливания. Элементарных волокон в стеклянных нитях — от 100 и более. Средний диаметр элементарного волокна 6 мк. Прочность на разрыв стеклянной нити, в зависимости от марки, 200—300 гс. Однонаправленное стеклянное волокно представляет собой срезы первичных стеклянных нитей с бобин. Крученая стеклянная нить — первичная однопроволочная нить, прошедшая кручение на текстильных машинах. Жгут — прядь, состоящая из большого количества первичных стеклянных нитей. Стеклянные однонаправленные нити и волокна применяют для фильтрации, изготовления теплозвукоизоляционных материалов, в качестве наполнителя пластических масс (изготовление стеклопластиков). Крученую стеклянную нить используют для обмотки или оплетки электр. проводов, изготовления полых шнуров, простегивания и прошивки теплоизоляционных листов. Из нее изготавливают электроизоляционные ленты и ткани, ткани для конструктивных стеклотекстолитов, фильтровальные и пр. Из жгутов изготавливают жгуты для стеклотекстолитов электроизоляционного, радиотехнического и конструктивного назначения. Различают С. м. тканые и нетканые. К тканым С. м. относятся ткани, сетки и ленты, к-рые получают из крученой стеклянной нити на ткацких станках. Ткани подразделяют на марки Э (электроизоляционная), А (авиационная), АС (авиационная специальная), Т (текстолитовая) и СЭ (сетка стеклянная тканая электроизоляционная). Они предназначены для получения электроизоляционных и конструктивных материалов (стеклотекстолитов, стекломиканитов и др.). К нетканым С. м. относятся холст из рубленых жгутов, холст

стеклянный, вата стеклянная из непрерывного волокна, вата стеклянная дутьевая, маты и полосы из стеклянного волокна, плиты из стеклянного волокна, материалы из ультратонкого стеклянного волокна (вата, маты, плиты). Холст из рубленых жгутов — рулонный материал из рубленых некрученных стеклянных нитей, скрепленных клеящими составами или мех. прошивкой. Предназначен для изготовления листовых волокнистых и гладких стеклопластиков и крупногабаритных изделий. Холст стекловолнистый — рулонный материал из хаотически переплетенных стеклянных штапельных волокон, скрепленных клеящими составами. Используется для армирования гидроизоляционного покрытия стальных газо- и нефтепроводов, изготовления рулонных гидроизоляционных материалов. Вата стеклянная из непрерывного волокна состоит из беспорядочно расположенных стеклянных волокон, получаемых вытягиванием из расплава стекла. Применяется для теплоизоляции пром. оборудования и трубопроводов с т-рой поверхности до 450° С или при любой отрицательной т-ре. Вата стеклянная дутьевая состоит из беспорядочно расположенных штапельных волокон, получаемых раздувом струи стекломассы. Является хорошим звукоизоляционным материалом и теплоизоляционным материалом (см. также *Стеклянная вата*). Маты и полосы из стеклянного волокна — штучные материалы, изготавливаемые из непрерывного или штапельного волокна прошивкой нескольких наложенных друг на друга слоев. Применяют для теплоизоляции цилиндрических поверхностей с малым радиусом кривизны. Плиты из стеклянного волокна изготавливают из штапельного волокна, пропитанного клеящими составами. Используют для изоляции поверхностей с т-рой не выше 100° С на кораблях, в железнодорожных вагонах, автомобилях и пр. Материалы из ультратонкого стеклянного волокна получают раздувом непрерывных волокон горячими газами. Служат в качестве теплоизоляционных, звукопоглощающих и фильтроваль-

ных материалов. С. м. обладают комплексом ценных св-в: высокой прочностью на растяжение, небольшим удлинением, незначительной гигроскопичностью, высокой температуростойкостью и высоким электрическим сопротивлением.

*Лит.:* Стеклоанное волокно и изделия из него. М., 1961; З а к А. Ф. Физико-химические свойства стеклянного волокна. М., 1962; Справочник по производству стекла, т. 1. М., 1963; Непрерывное стеклянное волокно. Основы технологии и свойства. М., 1965; Разумовский В. К. [и др.]. Технология текстильного стекловолокна (получение и переработка). М., 1966; Школьников Я. А. [и др.]. Стеклоанное штапельное волокно. М., 1969; Производство стеклянных волокон и тканей. М., 1973. В. П. Сербин.

**СТЕКЛОКРАММЕРИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ** — спеченные кристаллические материалы, состоящие из стекловидной и кристаллической фаз. Отличаются достаточно высокой плотностью и мех. прочностью. Получают их спеканием смеси тонкодисперсного стеклянного порошка и неорганических кристаллических соединений при т-ре, превышающей т-ру размягчения компонентов. Стеклянный порошок изготовляют обычно из кристаллизующихся боро-, алюмо- или фосфатсиликатных стекол с добавками окислов щелочноземельных металлов в системах  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ ,  $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ ,  $\text{PbO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2 - \text{SiO}_2 - \text{P}_2\text{O}_5$  или  $\text{Li}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ , которые выделяют в процессе термообработки (т-ра 840—1400°С) кристобалит, анортит, кордиерит, форстерит, шпинель, рутил, бета-сподумен и др. фазы. В качестве кристаллических соединений используют огнеупорные окислы магния, алюминия, циркония и лития, а также силикаты магния и лития или алюминат лития. При спекании стеклянных порошков и кристаллического вещества образуются новые соединения, что приводит к изменению состава стекловидной фазы, а также физико-хим. св-в спеченных масс. Учитывая св-ва обеих фаз, изменяя хим. состав кристаллизующегося стекла и количественное соотношение между этими фазами в составляемой композиции, а также регулируя режим термообработки, получают С. м., св-ва к-рых

приближаются к заданным. Так, термически и химически стойкие С. м. получают спеканием кристаллического литиевого алюмосиликата (50—95%), отличающегося низким коэфф. термического расширения, и литиево-алюмосиликатного стекла (5—50%). В качестве кристаллического алюмосиликата лития используют неметалл: 76,2—77,8%  $\text{SiO}_2$ ; 16,8—17,2%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 4,3—4,6%  $\text{Li}_2\text{O}$ ; 0—0,2%  $\text{CaO}$ ; 0,05—0,2%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; 0,1—0,4%  $\text{K}_2\text{O}$ ; 0,1—0,3%  $\text{Na}_2\text{O}$ . Для получения такого С. м. в шаровой мельнице смешивают 1620 г петалита с частицами размером 74 мкм или менее, 540 г порошка кристаллизующегося стекла такой же дисперсности, 640 см<sup>3</sup> изопропанола, 860 см<sup>3</sup> этилацетата, 180 см<sup>3</sup> термопластической связки (эпоксидной или фенольной смолы с разбавителем — азотропной смесью бутанола и толуола) и 480 см<sup>3</sup> синтетической смолы до получения шликера, в к-рый погружают тонкую упаковочную бумагу. После осаждения на ней шликер подсушивают при т-ре 120°С в течение 2 мин, нагревают до т-ры 180°С, затем формуют вместе с бумагой, получая изделие необходимой формы, к-рое обжигают при т-ре 1240°С. Петалит и кристаллизующееся стекло превращаются при этом в кварцоподобный твердый раствор бета-сподумена. С. м. используют для изготовления деталей высокотемпературных теплообменников, горелок, дымоуловителей, нагревательных элементов и соевых структур.

*Лит.:* Бережной А. И. Ситаллы и фотоситаллы. М., 1966; Павлушкин Н. М. Основы технологии ситаллов. М., 1970; Sack W. Glas, Glaskeramik und Sinterglaskeramik. «Chemie — Ingenieur — Technik», 1965, в. 37, № 11.

А. И. Бережной.

**СТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ** — то же, что и ситаллы. **СТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ПОКРЫТИЯ** — то же, что и ситалловые покрытия.

**СТЕКЛОПЛЕНКИ** — тонкие пленки (листы) из стекла, толщина к-рых намного меньше ширины и длины. Создают пленки толщиной менее 10 мкм и шириной до 500 мм. Прочность С. зависит от толщины: при толщине 15 мкм она составляет 5000 кгс/см<sup>2</sup>, т. е. в пять раз выше, чем прочность С. толщиной 100 мкм.

ла вытягиванием через щелевые отверстия в спец. лодочках или безлодочным способом из листового (чаще всего алюмомagneзпального или алюмокальциевосиликатного) стекла. В процессе вытягивания через формующую щель стекломасса разогревается до  $t$ -ры  $790-800^{\circ}\text{C}$ , приобретает вязкость около  $10^6$  пз. Реже С. получают расплющиванием полого тонкостенного стеклянного цилиндра. При прохождении через тянущие валики цилиндр сплющивается, образуется тонкая двойная пленка. С. с лучшими оптическими св-вами получают безлодочным способом вытягивания. С. служат заменителями слюды в высокочастотных конденсаторах и других изделиях электротехнического и конструкционного назначения.

Лит.: Китайгородский И. И., Ростокинский В. В., Елинек В. И. Метод определения разрывной и упругой характеристик стеклянных пленок. «Стекло и керамика», 1961, № 3.

М. С. Асламова, В. Е. Хазанов.

**СТЕКЛОПРИПОИ** — припои на основе окислов. Отличаются невысокой температурой размягчения и хорошей *адгезией* по отношению к соединяемым изделиям. Обеспечивают получение хим. стойких вакуумплотных и газонепроницаемых неэлектропроводных соединений. Вязкость и *поверхностное натяжение* С. при  $t$ -ре пайки невелики,  $t$ -ра размягчения — плавления их ниже  $t$ -ры начала размягчения соединяемых материалов. Коэфф. *термического расширения* С. равен или близок коэфф. термического расширения соединяемых материалов во всей температурной области охлаждения и эксплуатации. В качестве С. применяют обычные стекла, остающиеся в спае в стекловидном состоянии, и стекла, к-рые в спае в результате термической обработки, кристаллизуются, превращаясь в *ситаллы*. Кристаллизующиеся С. наз. ситаллоцементами, или стеклокристаллическими цементами. В состав обычных С. входят окислы кремния, свинца, бора, цинка, алюминия и натрия. При пайке в защитной (восстановительной) среде используют С., не содержащие окиси свинца, поскольку восстановленный свинец нарушает прочность спаев и обуславливает воз-

никновение проводимости. Бессвинцовые С. состоят из окислов цинка, бора, ванадия, фосфора, натрия, кадмия и др. К легкоплавким (наиболее часто применяемым) относятся С. свинецсодержащие, боратные, фосфатные, висмутсодержащие, таллийсодержащие, ванадийсодержащие, теллурсодержащие, германийсодержащие, цинксодержащие, содержащие окись сурьмы, окись мышьяка, молибденсодержащие, вольфрамсодержащие, фторсодержащие, халькогенидные, оксихалькогенидные и др. Ситаллоцементы содержат или не содержат окись свинца. Стеклокристаллический припой увеличивает прочность спаев, повышает  $t$ -ру размягчения. Такой спай выдерживает значительно большие напряжения, чем стеклянный. С. варят из шихт стекол соответствующего состава в платиновых, корундовых и др. тиглях, помещаемых в электр. печи. Сваренное стекло гранулируют, сушат (после гранулирования водой) и подвергают помолу в фарфоровых или корундовых мельницах со спиртом (если стекло обладает сильной *гигроскопичностью*). После фильтрации и сушки стеклянный порошок хранят в герметично закрывающихся емкостях. Из такого порошка готовят пасту на воде, глицерине или растворе нитроцеллюлозы в амилцетате. Кроме пасты, применяют С. в виде нитей (штабиков) и *стеклопленок*, которые получают формованием из расплава с последующим *отжигом*. Пайку С. осуществляют и методом «растворной керамики», по которому предварительная варка стекла не требуется. Шихту, представляющую собой водно-спиртовой раствор солей, пульверизацией или окунанием наносят на поверхности соединяемых изделий, после чего из них сушкой удаляют жидкую фазу. Поверхности, покрытые сухой шихтой, сжимают, а затем обжигают. В процессе *обжига* шихта плавится, образуя стекло. При пайке С. размягчают спаи согласованные и несогласованные. В согласованном спае коэфф. термического расширения соединяемых материалов равны или отличаются незначительно во всем

интервале т-р. Согласованный спай материалов с отличающимися коэфф. термического расширения (напр., кварцевого стекла и ванадия или молибдена) получают, применяя переходные С., у к-рых этот коэфф. постепенно изменяется от наименьшего к наибольшему значению. Несогласованными наз. спай материалов с коэфф. термического расширения, резко отличающимися от коэфф. термического расширения стеклотрипоя. Опасные температурные напряжения и разрушение спая предотвращают особой конструкцией металлической детали спая, применением металла с большой пластичностью, а также дифференцированным отжигом спая. С. используют в электро- и радиотехнике при изготовлении различных ламп.

Лит.: Любимов М. Л. Спай металла со стеклом. М., 1968; Павлушкин Н. М., Журавлев А. К. Легкоплавкие стекла. М., 1970; Роус Б. Стекло в электронике. Пер. с чеш. М., 1969.

[И. В. Курсенко.]

**СТЕКЛОСМАЗКИ** — стеклянные материалы, обладающие в расплавленном состоянии смазывающей способностью. Разработаны в начале 40-х гг. 20 в. во Франции. Есть С. с размером частиц 100—300; 500—800 и менее 70 мкм. С. с размером частиц 100—300 мкм изготовляют из стекла вязкостью 100—1000 пз и применяют для смазки боковой поверхности круглых заготовок, которые в нагретом состоянии прокатывают по слою порошка стеклосмазки. Из С. с размером частиц 500—800 мкм изготовляют смазочные шайбы (их накладывают на прессовую матрицу), используя различные стекла вязкостью свыше 1000 пз, шлаки, минералы и отходы нерудных произ-в. Самый мелкий порошок служит для приготовления суспензий, наносимых (окунанием или кистью) на холодные заготовки любой формы. Суспензии готовят из стекол системы  $R_2O - CaO - MgO - Al_2O_3 - BaO - Ba_2O_3 - SiO_2$ , иногда с добавками фтора и окиси свинца. Содержание в них окислов  $R_2O$  не превышает 10%. С. изготовляют измельчением стекольных фритт, минералов и др. смазочных материалов на удар-

ных центробежных, шаровых или вибрационных мельницах с последующим просеиванием через сита. Смазочные шайбы прессовывают из смеси стеклопорошка (100 частей) с жидким стеклом и водой (всего 15 частей). Суспензии приготавливают из смеси стеклопорошка (100 частей), связки (8 частей жидкого стекла, бентонита и др.) и воды до плотности 1,6—2 г/см<sup>3</sup>. Стеклопорошок и смазочные шайбы используют при горячем прессовании труб и профилей, суспензии — при штамповании и термообработке (реже — прессовании). При нагреве С. расплавляются, снижая трение, увеличивая стойкость инструмента, уменьшая потери тепла. С. применяют при горячей мех. обработке (штамповании, прессовании и т. п.) металлических заготовок. Для смазки боковой поверхности круглых заготовок, а также нанесения смазки пакаткой при прессовании используют *стеклянную ткань* и пром. стеклорогожки.

Лит.: Применение стеклянных защитных покрытий при штамповке лопаток из жаропрочных сплавов. М., 1966; Прессование стальных труб и профилей. М., 1973. И. В. Анисимова.

**СТЕКЛОУГЛЕРОД** — изотропный поликристаллический газонепроницаемый материал на основе углерода, получаемый пиролизом органических соединений; один из *углеродистых материалов*. Впервые получен в конце 50-х гг. 20 в. Св-ва С. (табл.) зависят от т-ры обработки и степени чистоты.

Содержание углерода в С. 97,6—99,4%, зольность 0,01—0,05%. С. химически инертен, превосходя в этом отношении др. углеродистые материалы; практически не разрушается в концентрированных и разбавленных к-тах и щелочах; не взаимодействует с бромом и фтором, с расплавами элементов III группы периодической системы элементов, а также с расплавами хлоридов, фторидов, сульфидов, теллуридов и др. соединений; стоек в парах мышьяка и сурьмы при т-ре 1500° С. С. отличается наибольшей по сравнению с др. углеродистыми материалами стойкостью к окислению в газовой среде. Его прочностные характеристики (пределы прочности на сжатие, изгиб и растяжение) с возрастанием т-ры до 2000—2500° С увеличиваются

в два-три раза. Дальнейшее повышение т-ры приводит к снижению прочности. *Электрическое сопротивление* С. при т-ре 1300° С составляет 35—50 ом·мм<sup>2</sup>/м, а при т-ре 3000° С снижается до 30—35 ом·мм<sup>2</sup>/м. Наиболее важной характеристикой С. является низкая *газопроницаемость* (10<sup>-12</sup> см<sup>2</sup>/сек при т-ре 10° С и 10<sup>-10</sup> см<sup>2</sup>/сек при т-ре 550° С), несмотря на значительную объемную пористость, что связано с замкнутым характером и малыми размерами пор (диаметр порядка 20 Å). Кроме того, низкую газопроницаемость придают С. перегородки, образующиеся в пбрах в процессе термообработки. С. полу-

чают спец. термической обработкой целлюлозы, некоторых термореактивных смол, циклических ароматических углеводородов и др. веществ, к-рые при пиролизе, минуя жидкую фазу, превращаются в карбонизируемые продукты. Карбонизация осуществляется с *катализаторами* или без них медленным (продолжительностью до четырех месяцев) нагревом веществ в восстановительной или инертной среде. Сокращение технологического цикла без заметного влияния на св-ва возможно введением в состав исходных продуктов различ-

#### Свойства стеклогуглерода

Марка стеклогуглерода	Кажущаяся плотность, г/см <sup>3</sup>	Кажущаяся пористость, %	H, кгс/мм <sup>2</sup>	$\alpha \cdot 10^6$ , град <sup>-1</sup>
СУ-12	1,47—1,55	0,2—1,3	150—230	4,6—5,8 (т-ра 1200° С)
СУ-20	1,38—1,48	0,7—2,0	110—170	4,6—5,8 (т-ра 2000° С)
СУ-30	1,06—1,27	1,8—2,2	70—80	3,7—5,7 (т-ра 3000° С)
СУ-1300	1,49—1,52	0,2—1,0	300—330	3,5—4,0 (т-ра 20—1500° С)
СУ-2000	1,46—1,51	1,0—2,0	200—300	3,5—4,0 (т-ра 20—1500° С)
СУ-2500	1,44—1,50	1,5—2,5	180—200	3,5—4,0 (т-ра 20—1500° С)

#### Продолжение табл.

Марка стеклогуглерода	E, кгс/мм <sup>2</sup>	$\sigma_{\text{н}}$ (т-ра 20° С), кгс/см <sup>2</sup>	$\rho$ , ом·мм <sup>2</sup> /м	Максимальная рабочая температура, °С	
				в инертной, восстановительной среде и вакууме	в воздушной среде (кратковременно, 3—4 ч)
СУ-12	2800—3100	2600—3200	45—54	1200	400
СУ-20	2300—2700	2100—2400	45—54	2000	500
СУ-30	1500—1700	2100—2400	45—54	3000	500
СУ 1300	2700—3000	700—1000	45—50	1000	400
СУ-2000	2700—3000	700—1000	45—50	2000	500
СУ-2500	2500—3000	700—1000	40—45	2500	500

ных наполнителей (напр., сажи, коллоидного графита), предварительным отверждением и размолом сырьевых материалов. Вследствие высокой твердости мех. обработка С. затруднена, ее осуществляют лишь с помощью ультразвука и некоторых абразивов (алмаза, карбида кремния). В связи с этим большинство изделий из С. получают прессованием или литьем (обычным или центробежным) исходной термореактивной композиции. Изделия из С. изготовляют относительно небольших размеров с толщиной стенки не более 3 мм: трубки длиной до 1000 и диаметром до 40 мм, чашки и тигли диаметром до 200 мм и емкостью до 3 л, диски диаметром до 250 мм, пластины размером 100 × 500 мм, лодочки, хим. стаканы и т. п. Из С. изготовляют электроды для электрохим. произ-ва, лабораторную посуду для вакуумного испарения металлов, аппаратуру для зонной очистки металлов и получения соединений особой чистоты, защитные трубки термоизмерительных приборов, эксплуатируемых в агрессивных средах, тигли для выращивания полупроводниковых и оптических монокристаллов, а также оболочки топливных элементов ядерных реакторов.

Лит.: Чеканова В. Д., Фиалков А. С. Стеклоуглерод. Получение, свойства, применение. «Успехи химии», 1971, т. 40, № 5; Мармер Э. Н. Углеродистые материалы (Справочник). М., 1973; Графиты и их применение в промышленности. М., 1974; Роговлин М. И., Чалых Е. Ф. Справочник по углеродистым материалам. Л., 1974. О. Н. Попов.

**СТЕКЛЯННАЯ ВАТА** — вата из стеклянных волокон. Характеризуется высокими теплоизоляционными св-вами (коэфф. теплопроводности 0,03 ккал/м·ч·град) вследствие большой пористости (90—99% объема занимают поры и только 1—10% — стекло, коэфф. теплопроводности к-рого сравнительно низок — 0,6—0,9 ккал/м·ч·град). С повышением т-ры до 250° С коэфф. теплопроводности ваты увеличивается до 0,074 ккал/м·ч·град; диаметр волокон влияет на него незначительно. С. в. получают дутьевым способом, раздувая паром, воздухом или нагретыми газами расплав стекломассы. Составы

стекла для С. в. зависят от назначения. Высокотемпературостойкую вату, коэфф. теплопроводности которой мало изменяется с повышением т-ры до 1000° С (от 0,03 до 0,16 ккал/м·ч·град), получают из каолинового, кварцевого и кремнеземного стекла. У каолиновой ваты, состоящей из  $Al_2O_3$  (45—55%) и  $SiO_2$  (45—55%), средний диаметр волокон 2—3 мкм, объемная масса (под давлением 0,02 кгс/см<sup>2</sup>) 80 кг/м<sup>3</sup>, т-ра длительного применения до 1100° С, коэфф. теплопроводности при т-ре 100° С — 0,045, при т-ре 400° С — 0,1, при т-ре 700° С — 0,160 ккал/м·ч·град. Объемная масса С. в. зависит от нагрузки: ультратонких волокон 5 кг/м<sup>3</sup>, скорлуп, полученных из волокон до 250 кг/м<sup>3</sup>. С. в. является хорошим звукоизоляционным материалом: перегородка толщиной 80 мм (объемная масса 16 кг/м<sup>3</sup>) ослабляет звук в фонах от 40 до 60. Кроме того, С. в. используют для теплоизоляции миксеров, контейнеров, газовых турбин, высокотемпературных печей, камер сгорания, теплообменников, для футеровки желобов и труб, по к-рым текут жидкие металлы, и др.

Лит.: Сальников К. Я. Волокно каолинового состава — высокотемпературный тепло-, звукоизоляционный материал. «Огнеупоры», 1973, № 7; Стекло. Справочник. М., 1973.

М. С. Асланова, В. Е. Хазанов.

**СТЕКЛЯННАЯ ТКАНЬ** — ткань из стеклянных волокон. В пром. масштабах ее начали изготавливать в США в 30-х гг. 20 в. Отличается высокой температуростойкостью, хим. стойкостью и хорошими электроизоляционными св-вами. Прочность ткани сохраняется до т-ры 250° С. При низких и высоких т-рах, когда устраняется адсорбционное влияние влаги воздуха (см. Адсорбция), ткань обладает повышенной прочностью, которая после термообработки (нагрева до различных т-р и последующего охлаждения) снижается на 50—70%. Поглощение влаги тканью значительно выше (3—4%), чем стеклянными волокнами, а гигроскопичность значительно меньше гигроскопичности других волокнистых материалов (хлопок — 8%, шерсть — 6%, натуральный шелк — 15%). Электропроводность С. т. при комнатной т-ре в основном поверхностная (в отличие от электропроводности массивного



стекла) и изменяется под влиянием влаги и различных гидрофобных покрытий. С повышением  $t$ -ры удельное электрическое сопротивление  $S$ . т. уменьшается, а тангенс угла диэлектрических потерь возрастает. С введением в состав стекла окислов щелочных металлов электр. св-ва ткани резко ухудшаются. Тонкие  $S$ . т. являются эффективным теплоизоляционным материалом. Их коэфф. теплопроводности такой же, как у стеклянной ваты; коэфф. теплопроводности плотных тканей 0,04—0,05 ккал/м·ч·град. Наиболее высокой температуростойкостью обладают кварцевые и кремнеземные ткани; их  $t$ -ра плавления 1650—1750° С, макс.  $t$ -ра длительного использования 1100—1200° С. У кремнеземных тканей структура микропористая, поскольку их произ-во связано с выщелачиванием в результате кислотной обработки. Толщина кварцевых и кремнеземных тканей от 0,1 до 1,0 мм, диаметр волокон 5—10 мкм. Для получения  $S$ . т. стеклянные волокна (диаметром 3—14 мкм) подвергают текстильной переработке. Различают  $S$ . т. различных переплетений: полотняного (для электроизоляции), сатинового и полотняного (конструкционные ткани), саржевого, сатинового и полотняного (фильтровальные ткани). Конструкционные ткани получают также сложным (многослойным) переплетением.  $S$ . т. используют для изготовления стеклопластиков, электроизоляционного стеклотекстолита, эксплуатируемого

при повышенной  $t$ -ре и относительной влажности воздуха, для фильтрации агрессивных растворов и расплавов и др. См. также *Кварцевая ткань*. Лит.: Справочник по производству стекла, т. 1—2. М., 1963; Асланова М. С. Прочность и химический состав стекла. «Стекло и керамика», 1967, № 4; Стекло. Справочник. М., 1973.

М. С. Асланова, В. Е. Хазанов.

**СТЕКЛЯННОЕ ВОЛОКНО** — волокно, изготавливаемое из расплавленного стекла. Впервые пром. произ-во  $S$ . в. началось в США в конце 30-х гг. 20 в. Различают волокно непрерывное (длина волокна 20 км и более), по внешнему виду напоминающее нити шелка, и штапельное (длина волокна до 50 см), напоминающее хлопок или шерсть. По хим. составу различают волокна из стекла бесщелочного алюмоборосиликатного — стекла Е (52—56%  $\text{SiO}_2$ , 12—16%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 16—25%  $\text{CaO}$ , до 6%  $\text{MgO}$ , 8—13%  $\text{B}_2\text{O}_3$ , до 3%  $\text{R}_2\text{O}$ , остальное — примеси: окислы титана, железа, фтор); из стекла щелочного (напр., состава: 64%  $\text{SiO}_2$ , 6,3%  $\text{R}_2\text{O}_3$ , 16%  $\text{RO}$ , 9,5%  $\text{RO}_2$ , 1,7%  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , 2%  $\text{ZrO}_2$ ) и из стекла нейтрального состава (71%  $\text{SiO}_2$ , 3%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 8%  $\text{CaO}$ , 3%  $\text{MgO}$ , 15%  $\text{Na}_2\text{O}$ ). К наиболее высокотемпературостойким относятся волокна из плавленного кварца (99—100%  $\text{SiO}_2$ ), кремнеземные (94—98%  $\text{SiO}_2$ ) и каолиновые (45—55%  $\text{SiO}_2$  и 45—55%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).  $S$ . в. отличаются высокой прочностью на растяжение, относи-

Предел прочности на разрыв стеклянных волокон

Волокно	$\sigma_T$ , кгс/мм <sup>2</sup>				
	на воздухе			в жидком азоте (—196° С)	
	с бобины		«Нетронутое» волокно	Среднее значение	Максимальное значение
	Среднее значение	Максимальное значение			
Из кварцевого стекла	200—300	630	500—600	400÷700 («нетронутое» волокно)	1800
Из магнийалюмосиликатного стекла (10% $\text{MgO}$ — эвтектика)	400	530	590	645	1700
Из натрийалюмокальцийси- ликатного стекла	260	400	400	470	975
Из алюмоборосиликатного стекла (стекла Е)	240	320	370	460	800

тельно небольшой *плотностью*, высокими электрическими и звукоизоляционными св-вами, *теплостойкостью*, они не горючи, стойки к химическому и биологическому воздействию. Мех. св-ва С. в. зависят от состава стекла, способа произ-ва, диаметра волокон, т-ры и влажности окружающей среды. Наиболее прочны непрерывные волокна из кварцевого и магнийалюмосиликатного стекла. Повышенное содержание щелочей в стекле резко снижает прочность волокон. Прочность стеклянных и кварцевых волокон, испытанных в среде жидкого азота ( $-196^{\circ}\text{C}$ ), приближается к расчетной теоретической прочности соответствующего стекла и плавленного кварца (табл. на с. 459). В процессе формования прочность волокон снижается, составляя в зависимости от диаметра волокна и состава стекла 25—30% от теоретической. Наиболее высокой прочностью обладают волокна, вытянутые из расплава фильерным методом, наименьшей — волокна, получаемые штабиковым методом и методом раздува. Прочность волокон возрастает в сухом воздухе и при смачивании неполярной углеводородной жидкостью и снижается при кратковременных и длительных нагрузках в результате *адсорбции* воды и водных растворов поверхностно-активных веществ. Модуль упругости С. в. в зависимости от хим. состава стекла 4000—12000  $\text{кгс/мм}^2$ . При длительном действии деформирующих усилий в С. в. развивается упругое последствие (см.

*Последствие действия материалов*), величина к-рого зависит от хим. состава стекла и относительной влажности воздуха. Термообработка снижает прочность волокон. Так, волокна из натрийкальцийсиликатного и боратного стекла теряют прочность при термообработке с т-ры  $100-200^{\circ}\text{C}$ . При нагреве до т-ры  $600-1000^{\circ}\text{C}$  и последующем охлаждении прочность волокон из кварцевого, кремнеземного и каолинового стекла снижается наполовину. У волокон из других стекол прочность заметно снижается при т-ре  $400-500^{\circ}\text{C}$ . Значительная температуростойкость кварцевых, кремнеземных и каолиновых волокон определяется высокой т-рой плавления ( $1750-1800^{\circ}\text{C}$ ). Спекание таких волокон начинается при т-ре  $1450-1500^{\circ}\text{C}$ , а охрупчивание — при т-ре выше  $1100-1200^{\circ}\text{C}$ . С. в. отличаются малой *гигроскопичностью* (0,2%) и низкой *теплопроводностью*. Хим. и электр. св-ва С. в. также зависят от состава стекла. Наиболее высокая хим. стойкость к воде, пару высокого давления и различным кислотам (кроме плавиковой) — у кварцевых, кремнеземных и каолиновых волокон. Самым высоким удельным объемным *электрическим сопротивлением* ( $10^{16}-10^{18}$   $\text{ом}\cdot\text{см}$ ) и малым значением тангенса угла *диэлектрических потерь* ( $10^{-4}$ ) обладают кварцевые и кремнеземные волокна. С повышением т-ры до  $700^{\circ}\text{C}$  их *диэлектрическая проницаемость* (3,8—4,0) не изменяется. С. в. с полупроводниковыми и токопроводящими св-вами получают, вводя в их состав окислы меди, ванадия, железа и др. С помощью *металлизации*

#### Химический состав и свойства стеллитов

Марка сплава	Содержание элементов, %						
	Cr	W	Co	Ni	C	Si	Mn
B2K	27—33	13—17	47—55	2,0—2,2	1,8—2,5	1,0—2,0	1,0—1,2
B3K	28—32	4—5	58—62	2,0—2,2	1,0—1,5	2,3—2,5	—

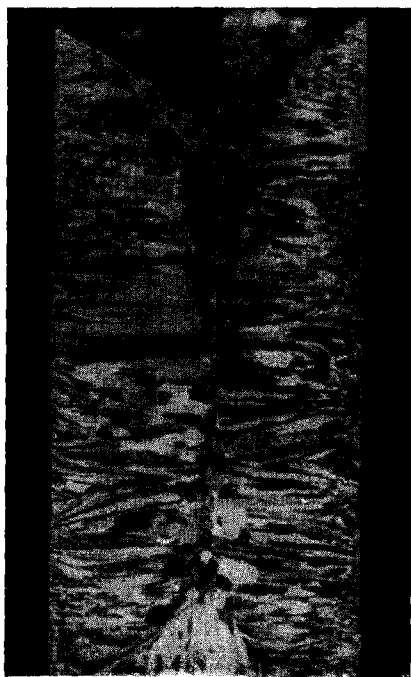
Продолжение табл.

Марка сплава	Содержание элементов, %			$\rho$ , $\text{г/см}^3$	t пл, $^{\circ}\text{C}$	$\sigma_{\text{в}}$ , $\text{кгс/мм}^2$	HRC
	P	S	Fe				
B2K	<0,008	<0,07	Остальное	—	1260	60—70	46—48
B3K	—	—	»	8,55	1275	60—70	42—43

и графитизации проводимость волокон доводят до  $10-10^3 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ . Для получения С. в. используют фильерный и штабиковый методы, методы раздува (паром, газом или воздухом) струи стекломассы или первичных волокон, а также центрифугально-дутьевой и центробежный способы. С. в. применяют для изготовления *стеклянной ткани*, электро-, звуко- и теплоизоляционных материалов, штапельной ткани, стеклянной бумаги, стеклопластиков и др.

Лит.: Асланова М. С., Хазанов В. Е. Эффект высокой прочности стеклянных и кварцевых волокон при  $-196^\circ$  (в жидком азоте). «Доклады АН СССР», 1965, т. 164, № 6; Стекло. Справочник. М., 1973. М. С. Асланова, В. Е. Хазанов. **СТЕЛЛИТ** (англ. Stellite, от лат. stella — звезда) — хромовольфрамкобальтовый наплавочный сплав, отличающийся высокой стойкостью против истирания и коррозии. Разработан (1907) в Германии. В СССР изготавливают С. марок В2К и В3К (табл.). Основа сплава содержит

Столбчатая структура литого сплава хрома,  $\times 2$ .



вязкую составляющую — *аустенит*, обуславливающую ударостойкость и предохраняющую от выкрашивания твердых частиц карбидов. Содержание карбидной фазы 30—45%. Недостаток С. — значительная *хрупкость*. Для повышения *пластичности* в сплав вводят редкоземельные металлы. С. получают сплавлением шихты, состоящей из хрома, вольфрама, кобальта, битого стекла, древесного угля или кокса, в индукционных печах при  $t$ -ре 1400—1600° С. Разливкой расплава в кокиль изготавливают прутки диаметром 4—7 и длиной 250—300 мм. С. наплавляют на кромки режущих инструментов, а также на истираемые поверхности изделий дуговым, электрошлаковым, газопламенным или индукционным способом в два-три слоя. Твердость режущих кромок, покрытых С., мало изменяется до  $t$ -ры 700° С. *Износостойкость* изделий, упрочненных наплавкой, повышается в три — пять раз. Наплавочный высокохромистый сплав на основе железа со сходными св-вами наз. *сормайт*ом. См. также *Наплавочные материалы*.

Лит.: Лившиц Л. С., Гринберг Н. А., Куркумелли Э. Г. Основы легирования наплавленного металла. М., 1969; Шеенко И. Н., Орешкин В. Д., Репкин Ю. Д. Современные наплавочные материалы на основе тугоплавких соединений. К., 1970.

В. И. Светлополюцкий.

**СТОЛБЧАТАЯ СТРУКТУРА** — структура, образованная столбчатыми *кристаллами* затвердевшего вещества. Возникает в результате *транскристаллизации*, являясь одной из характерных структур (зон) слитка (рис.). С. с. выявляют на поперечных и продольных шлифованных и протравленных разрезах, а также в изломах (см. *Излом металла*) затвердевшего расплава в виде *дендритов*. В крупных металлических слитках дендриты слегка наклонены в направлении их головной части, что обуславливается значительным течением расплава в процессе затвердевания (дендриты ориентированы против течения). С. с. формируется из мелких, беспорядочно ориентированных кристаллов поверхностного слоя. Вследствие различной скорости роста в столбчатую

зону прорастают лишь те кристаллы, у к-рых направления преимущественного роста совпадают с направлением отвода тепла. Неблагоприятно ориентированные кристаллы, прорастая, наталкиваются на соседние кристаллы, и рост их прекращается. Глубина распространения С. с. (ширина зоны столчатых кристаллов) уменьшается, если снижается т-ра перегрева расплава, увеличивается температурный интервал кристаллизации, от к-рого зависит концентрационное переохлаждение расплава, а следовательно, и возникновение новых кристаллов впереди столчатых. Кроме того, глубина распространения С. с. становится меньше, если увеличиваются количество частиц и активность их образования, уменьшается длина отливки и ускоряется перемешивание жидкости. С. с. по сравнению с др. структурами отличается большей плотностью, однако др. ее св-ва в значительной мере анизотропны (см. *Анизотропия*). Так, прочность и пластичность вдоль столчатых кристаллов больше (на 30—50%) прочности и пластичности в поперечном направлении. Анизотропия св-в нежелательна в малопластичных металлах, подвергаемых пластическому деформированию. Однако в нек-рых материалах стремятся получить С. с. на большую глубину, чтобы улучшить магн. и др. физ. свойства.

Лит.: Курдюмов А. В., Пикуннов М. В., Чурсин В. М. Литейное производство цветных и редких металлов, М., 1972; Физическое металловедение, в. 2. Пер. с англ. М., 1968. Г. А. Алфимцев.

**СТРОИТЕЛЬНАЯ СТАЛЬ** — сталь низкоуглеродистая, а также низколегированная; вид *конструкционной стали*. Используется с конца 18 в. Применяется для изготовления металлических конструкций судов, мостов, опор, мачт, транспортных галерей, подкрановых балок, мостовых кранов, шпунтовых свай, для армирования железобетонных конструкций и др. изделий. К С. с. относятся *мартеновская сталь* и *конверторная сталь* (бессемеровская). По степени раскисления различают *спокойную сталь*, *полуспокойную сталь* и *кнпящую сталь*. С. с. поставляют по мех. св-вам (группа А, табл. 1), хим. составу (группа Б, табл. 2) и по хим. составу и мех. св-вам (группа В, табл. 3 с. 464). В зависимости от толщины проката С. с. подразделяют на сортовую сталь толщиной до 40 мм (первый разряд), 40—100 мм (второй разряд) и 100—250 мм (третий разряд); на фасонную сталь толщиной до 15 мм (первый разряд), 15—20 мм (второй разряд) и 20 мм (третий разряд); на листовую и широкополосную сталь толщиной 4—20 мм (первый разряд), 20—40 мм (второй разряд) и 40—60 мм (третий разряд). С. с. пластична, хорошо сваривается. Чтобы придать необходимую ударную вязкость, сталь повышенного качества для сварных конструкций допол-

Таблица 1. Свойства строительных (низкоуглеродистых) сталей

Марка стали	$\sigma_{0,2}$ , кгс/мм <sup>2</sup>			$\sigma_B$ , кгс/мм <sup>2</sup>	$\delta_{10}$ , %	$\delta_5$ , %	Загиб на 180° в хо- лодном состоянии
	Первый разряд	Второй разряд	Третий разряд		не менее		
						не менее	
Ст.0	—	—	—	Не менее 32	18	22	$c = 2a$
Ст.1сп	—	—	—	32—40	28	33	$c = 0$
Ст.1кп	22	20	19	34—42	—	—	—
Ст.2сп	22	20	19	34—42	—	—	—
Ст.2пс	22	20	19	34—42	26	31	—
Ст.2кп	22	20	19	38—40	23	27	$c = 0$
Ст.3кп	24	22	21	41—43	23	27	$c = 0,5a$
Ст.3пс	24	23	22	41—43	22	26	$c = 0,5a$
Ст.3сп	24	23	22	38—40	23	27	$c = 0,5a$
Ст.5сп	28	27	26	58—62	15	19	$c = 3a$

Примечание: a — толщина образца; c — диаметр оправки.

нительно раскисляют алюминием ( $0,8-1,2 \text{ кг/т}$ ), а сталь, используемую в северных районах, легируют редкоземельными металлами. С. с. выплавляют в мартеновских печах и конверторах. Содержание углерода в мартеновской стали до  $0,22\%$ , а в бессемеровской до  $0,14\%$ , поскольку он повышает ее склонность к хладноломкости (см. *Хладостойкость*) и к старению (см. *Старение материалов*). С. с. применяют в горячекатаном состоянии и после *термической обработки*, включающей одно- или двухкратную *закалку* в воде с последующим высокотемпературным *отпуском*. Наиболее эффективна термическая обработка строительных низколегированных сталей. Даже у низкоуглеродистых нелегированных сталей она повышает предел прочности на  $20-25\%$ , что снижает расход стали на металлические конструкции примерно на  $13-18\%$ . Экономическую эффективность использования С. с. повышают, применяя сталь высокой прочности ( $60-100 \text{ кгс/мм}^2$ ). Для этого С. с. дополнительно легируют карбидообразующими элемен-

тами (напр., хромом, молибденом, вольфрамом, ванадием, ниобием). При определенном сочетании карбидообразующих элементов с углеродом можно создать сталь, мало разупрочняющуюся после сварки. С. с. поставляют в виде прутков, профилей, листов и широких полос.

Лит.: Лейкин И. М., Чернашкин В. Г. Низколегированные строительные стали. М., 1952; Потак Я. М. Хрупкие разрушения стали и стальных деталей. М., 1955; Михалев М. С. Низколегированные стали взамен углеродистых. М.—Свердлов, 1961; Соколовский П. И. Малоуглеродистые и низколегированные стали. М., 1966; Мельников Н. П., Зелятров В. Н. Выбор сталей для строительных металлических конструкций. М., 1967.

О. С. Ностырка.

**СТРОИТЕЛЬНОЕ СТЕКЛО** — стекло, отличающееся сочетанием механической *прочности*, прозрачности, долговечности и малой *теплопроводности*. К строительному относятся листовое стекло оконное, витринное (полированное, неполированное), армированное, узорчатое, а также кон-

Т а б л и ц а 2. Химический состав строительных (низкоуглеродистых) сталей

Марка стали	Содержание элементов. %						
	C	Mn	Si			P	S
			Кипящая сталь	Полуспо- койная сталь	Спокой- ная сталь	не более	

Мартеновская сталь

МСт.0	0,23	—	—	—	—	0,07	0,06
МСт.2кп	0,09—0,15	0,25—0,50	$\leq 0,07$	—	—	0,045	0,055
МСт.2пс	0,09—0,15	0,25—0,50	—	0,05—0,15	—	0,045	0,055
МСт.3кп	0,14—0,22	0,3—0,60	$\leq 0,07$	—	—	0,045	0,055
МСт.3пс	0,14—0,22	0,3—0,60	—	0,05—0,15	—	0,045	0,055
МСт.3сп	0,14—0,22	0,40—0,65	—	—	0,12—0,30	0,045	0,055
МСт.5пс	0,28—0,37	0,40—0,80	—	0,05—0,15	—	0,045	0,055
МСт.5сп	0,28—0,37	0,50—0,80	—	—	0,15—0,35	0,045	0,055
М16С	0,12—0,20	0,40—0,70	—	—	0,12—0,25	0,040	0,045
Ст3.мост	0,14—0,22	0,40—0,65	—	—	0,15—0,30	0,045	0,050

Бессемеровская сталь

БСт.0	0,14	—	—	—	—	0,09	0,07
БСт.3кп	0,12	0,25—0,55	0,07	—	—	0,08	0,06
БСт.3пс	0,12	0,25—0,55	—	0,05—0,15	—	0,08	0,06
БСт.3сп	0,12	0,25—0,55	—	—	0,12—0,35	0,08	0,06
БСт.5пс	0,17—0,30	0,5—0,8	—	0,15—0,35	—	0,08	0,06
БСт.5сп	0,17—0,30	0,5—0,8	—	—	0,15—0,35	0,08	0,06

Примечание: Химический состав конверторной стали марок КСт.0, КСт.2кп, КСт.3пс, КСт.3, КСт.5пс и КСт.5 тот же, что и мартеновской стали этих марок.

структивно-строительные элементы из этих стекол (напр., стеклопакеты, стеклоблоки, стеклопрофилит, стеклянные трубы), архитектурное и художественное стекло (напр., ковровая мозаика). Оконное стекло изготовляют непрерывным вытягиванием ленты из расплавленной стекломассы. Его хим. состав (%):  $\text{SiO}_2$  — 70÷75,  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$  — до 2,0,  $\text{CaO}$  — 8÷9,  $\text{MgO}$  — 3,5,  $\text{Na}_2\text{O}$  — 13÷15,  $\text{SO}_3$  — до 0,4. Объемная масса 2,45—2,5 г/см<sup>3</sup>, прочность на сжатие 6000—7000 кгс/см<sup>2</sup>, прочность на изгиб 700—800 кгс/см<sup>2</sup>, теплопроводность 0,76—0,79 ккал/м·ч·град. Оконное стекло выпускают в виде прямоугольных листов размером от 400 × 700 до 1600 × 2200 мм, толщина 2—6 мм. Применяют для остекления окон, дверей, фонарей верхнего света, а также для изготовления конструктивно-строительных элементов. Витринное стекло производят в виде листов длиной 2300—4500, шириной

1700—3500 и толщиной 6—10 мм. Применяют для остекления световых проемов на первых этажах жилых и пром. зданий, а также в виде витражей, занимающих несколько этажей. Внутри армированного стекла есть сетка из мягкой проволоки толщиной 0,45—0,50 мм. Такое стекло изготовляют непрерывной прокаткой, поверхности его кованые. Размеры листов от 300 × 500 до 1400 × 800 мм, толщина 5,5 мм. Применяется при повышенных требованиях к безопасности и огнестойкости остекления (см. также *Армированное стекло*). Узорчатое стекло изготовляют прокаткой на машинах, у верхнего вала к-рых есть соответствующий узор. Размеры листов от 400 × 400 до 1200 × 1800, толщина 3—6, глубина узора 0,5—0,6 мм. Используется в тех случаях, когда необходимы рассеянный свет и отсутствие сквозной видимости. Узорчатое и армированное стекла иногда покрывают прозрачными цветными пленками или глухими *керамическими красками*. Такие стекла применяют как декора-

Т а б л и ц а 3. Химический состав, толщина проката и свойства строительных (низколегированных горячекатаных) сталей

Марка стали	Содержание элементов, %						Толщина проката, мм	$\sigma_B$		$\sigma_{0,2}$	$\sigma_{10}$ , %	$\sigma_H$ , кгс·м/см <sup>2</sup>
	C	Mn	Si	Cr	Ni	Cu						
								кгс/мм <sup>2</sup>				
09Г2	0,12	1,4—1,8	0,2—0,4	≤0,3	≤0,3	≥0,3	4—10	46	31	18		3
							11—24	45	30	18		
							25—30	44	30	18		
14Г2	0,12— —0,18	1,20—1,60	0,20—0,40	≤0,3	≤0,3	≥0,3	4—10	48	34	18		3
							11—20	47	30	18		
15ГС	0,12— —0,18	0,90—1,30	0,70—1,00	≤0,3	≤0,3	≥0,3	4—10	50	35	18		3
							11—20	48	34	18		
10Г2СД(МК)	≤0,12	1,30—1,65	0,80—1,10	≤0,3	≤0,3	0,15— —0,30	4—32	50	35	18		3
10Г2С	≤0,12	1,30—1,65	0,9—1,2	≤0,3	≤0,3	≥0,3	4—10	52	36	18		3
							11—32	50	35	18		
							33—60	48	34	18		
10Г2С(МК-40)	≤0,12	1,3—1,65	0,90—1,20	≤0,3	≤0,3	≤0,3	11—40	54	40	16		
15ГФ	0,11— —0,17	0,9—1,20	0,17—0,37	≤0,3	≤0,3	0,04— —0,09	До 30	48	35	18		4
15ХСНД	0,12— —0,18	0,4—0,7	0,4—0,7	0,6— —0,9	0,3— —0,6	0,2— —0,4	4—32	52	35	18		3
10ХСНД	≤0,12	0,5—0,8	0,8—0,10	0,6— —0,9	0,5— —0,8	0,4— —0,65	4—32	54	40	16		3
15ХСНД без меди	—	—	—	—	—	—	33—40	51	37	15		3

П р и м е ч а н и е: Ударная вязкость при t-ре — 40° С.

пленно-облицовочные материалы для остекления окон, дверей, перегородок, ограждения балконов и т. п. Закаленное листовое стекло, обратная сторона которого покрыта керамическими красками или эмалью, наз. с т е м а л и т о м. Панели и плиты из стекмалита используют для облицовки стен помещений. Стеклопакеты изготовляют из двух или нескольких стекол, соединенных между собой так, что между ними образуются либо герметичные полости, либо полости, соединенные с внешней средой спец. осушительными устройствами (силикагелевыми приборами). Стеклопакеты отличаются пониженной теплопроводностью, высокими звукоизоляционными св-вами, повышенным коэфф. светопропускания, не запотевают и не замерзают при т-ре наружного воздуха до  $-20^{\circ}\text{C}$ . Полости часто заполняют *стеклянным волокном*, волокнами синтетических смол или растворами различных солей, придавая стеклопакетам специальные св-ва. Стеклопакеты применяют для остекления оконных проемов, витрин, аэро- и автовокзалов, блоков наблюдения и др. Стеклоблоки изготовляют прессованием и свариванием двух полублоков в один блок с герметически закрытой полостью. По светотехническим показателям их подразделяют на бесцветные, цветные, светорассеивающие, светопрозрачные и светонаправляющие; по конструкции — на одно- и двухкамерные, сварные и клееные. Стеклоблоки обладают сравнительно высоким светопропусканием при отсутствии сквозной видимости, большой мех. прочностью, *термостойкостью*, обеспечивают равномерное освещение помещения. Коэфф. светопропускания их не менее 0,52—0,55; предел прочности на сжатие не менее 15 *кгс/см<sup>2</sup>*; сопротивление ударному воздействию не менее 8 *кгс/см<sup>2</sup>*. Стеклоблоками заполняют вертикальные световые проемы, а также самонесущие светопропускающие ограждения. Стеклопрофилит (листовое стекло различного профиля) получают протяжкой стеклянной ленты через спец. формующие устройства. Он отличается повышенной мех. прочностью, хорошими тепло- и звукоизоляционными св-вами, светопропускаемостью. Его применяют для

остекления световых проемов, кровель, прозрачных ограждений. При произ-ве стеклянных труб прибегают к горизонтальному вытягиванию стекломассы, к вертикальному безлодочному вытягиванию, иногда к непрерывной вальцовке. Их внутренний диаметр 9—50 *мм*, толщина стенок 2—4 *мм*, длина 1,25—3 *м*. Стеклянные трубы используют гл. обр. для скрытой электропроводки. Ковровую мозаику (квадратные плитки цветного стекла размером  $23 \times 23 \times 8$  *мм*) вырабатывают прокаткой или прессованием. Лицевой стороной плитки приклеивают к спец. бумаге (типа М-80), оставляя между ними промежутки в 3—5 *мм*. Полученные таким образом ковры с рисунком накладывают на поверхности, выровненные специальным строительным раствором. После укрепления и пропаривания бумагу снимают. Мех. св-ва и размеры С. с. регламентируют: оконного стекла — ГОСТ 114—65, витринного — ГОСТ 7380—68, армированного — ГОСТ 7481—67, узорчатого — ГОСТ 5533—67, стеклоблоков — ГОСТ 9272—66, стеклянных труб — ГОСТ 8733—58.

*Лит.:* Справочник по производству стекла, т. 1, М., 1963; Бондарев К. Т. Стекло в строительстве. К., 1969; Соловьев С. П. [и др.]. Специальные строительные стекла. М., 1971. В. Д. Ткаченко.

**СТРОИТЕЛЬНЫЙ ГИПС** — воздушный *вяжущий материал*, получаемый термической обработкой гипсового камня — природного двуводного гипса. Один из древнейших вяжущих материалов, к-рый использовался для строительных работ в Египте за 3000—2500 лет до н. э. При нагревании (т-ра 150—160° С) гипсового камня в варочных котлах, вращающихся печах, сушильных барабанах или других открытых аппаратах происходит дегидратация с поглощением тепла и частичным удалением воды в виде перегретого пара. Гипсовый щебень измельчают в тонкий порошок в шахтных, ролико-маятниковых и других мельницах, одновременно высушивая его. Наиболее эффективно произ-во гипса в установках непрерывного действия. Различают С. г. трех сортов. Тонкость помола (остаток на сите 02) первого

сорта — не более 15%, второго — 20, третьего — 30%; прочность на изгиб (через 1,5 ч) первого сорта — не менее 27 кгс/см<sup>2</sup>, второго — 22, третьего — 17 кгс/см<sup>2</sup>; прочность на сжатие первого сорта — не менее 55 кгс/см<sup>2</sup>, второго — 45, третьего — 35 кгс/см<sup>2</sup>; прочность на сжатие образцов в сухом состоянии может достигать 180—200 кгс/см<sup>2</sup>; начало схватывания гипсового теста — не ранее 4, конец — не ранее 6 и не позднее 30 мин после затворения водой. Сроки схватывания регулируют введением в С. г. при затворении различных добавок. Введение 2—3% хлорида калия, хлорида или сульфата натрия ускоряет схватывание гипса; фосфат натрия, бура и др. замедляют его. Применение С. г. основано на способности твердеть при взаимодействии с водой, образуя дигидрат  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Для получения гипс. теста норм. густоты требуется 50—70% воды. При твердении происходит расширение гипса (на 0,5—0,15%), которое уменьшается с увеличением содержания в тесте воды и введением замедлителей схватывания. С. г. применяется для прошива перегородочных плит и панелей, гипсовой сухой штукатурки, вентиляционных коробов и др., используемых в зданиях и сооружениях при относительной влажности воздуха не более 60%. С. г. служит также материалом для изготовления архитектурных, огнезащитных и звукопоглощающих изделий, для штукатурных и отделочных работ.

*Лит.:* Будников П. П. Гипс, его исследование и применение. М.—Л., 1943; Бутт Ю. М. [и др.]. Технология вяжущих веществ. М., 1965; Волженский А. В., Буров Ю. С., Колокольников В. С. Минеральные вяжущие вещества. М., 1973; Пашенко А. А., Сербин В. П., Старчевская Е. А. Вяжущие материалы. К., 1975.  
Н. В. Алексенко.

**СТРОНЦИЙ** [Strontium; от назв. населенного пункта Строншиан (Strontian) в Шотландии], Sr — хим. элемент II группы периодической системы элементов; ат. н. 38, ат. м. 87,62. Мягкий серебристо-белый металл, легко режется ножом. В соединениях проявляет степень окисления +2. Природный С. состоит из четырех

стабильных изотопов, среди к-рых преобладает изотоп  $^{88}\text{Sr}$  (82,56%). Радиоактивный изотоп  $^{90}\text{Sr}$  с периодом полураспада 27,7 года образуется при делении урана. С. открыл (1790) англ. химик А. Кроуфорд при исследовании стронцианита. Металлический С. выделил (1808) англ. химик и физик Г. Дэви электролизом гидроксидов. Содержание С. в земной коре  $4,0 \cdot 10^{-2}\%$ . С. — активный элемент и в природе в свободном состоянии не встречается. Из минералов пром. значение имеют стронцианит  $\text{SrCO}_3$  и целестин  $\text{SrSO}_4$ . В качестве изоморфной примеси С. находится в различных кальциевых минералах. Кристаллическая решетка С. кубическая гранецентрированная (альфа-стронций) с периодом  $a = 6,085 \text{ \AA}$ , при т-ре  $215^\circ \text{C}$  она превращается в гексагональную (бета-стронций), а при т-ре  $605^\circ \text{C}$  — в кубическую объемноцентрированную (гамма-стронций). Плотность (т-ра  $20^\circ \text{C}$ )  $2,63 \text{ г/см}^3$ ;  $t_{\text{пл}} 770^\circ \text{C}$ ;  $t_{\text{кип}} 1380^\circ \text{C}$ ; температурный коэфф. линейного расширения  $23 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$ ; удельная теплоемкость  $0,176 \text{ кал/г} \cdot \text{град}$ ; удельное электрическое сопротивление  $2,28 \cdot 10^{-5} \text{ ом} \cdot \text{см}$ . Модуль норм. упругости  $1600 \text{ кгс/мм}^2$ ; модуль сжатия  $1220 \text{ кгс/мм}^2$ ; атомная магнитная восприимчивость  $91,2 \cdot 10^{-6}$ . По хим. св-вам С. подобен кальцию и барию, занимая промежуточное положение между ними. Химически С. очень активен и вытесняет мн. металлы из их окислов, сульфидов и галогенидов. При комнатной т-ре взаимодействует с кислородом и влагой воздуха; порошкообразный С. при обычной т-ре, а компактный — при нагревании воспламеняются и сгорают, образуя бесцветные кристаллы окиси  $\text{SrO}$ . Энергично разлагает воду, превращаясь в  $\text{Sr}(\text{OH})_2$  и выделяя водород, легко взаимодействует с галогенами. При нагревании соединяется с водородом, азотом и фосфором. С алюминием, магнием, цинком, оловом, свинцом и некоторыми другими металлами образует интерметаллические соединения. Соединения С. получают из стронцианита или целестина. Стронцианит при нагревании разлагается с образованием окиси С., из к-рой действием к-т получают соли строн-



ция. Целестин восстанавливают при нагревании углем до сульфида  $\text{SrS}$ , из которого также получают различные соли стронция. Металлический С. получают преим. алюмотермическим способом, для чего окись С. смешивают с порошком алюминия, брикетируют и загружают в реторты. Восстановление металла происходит при  $t$ -ре 1100—1150° С в вакууме 0,01 мм рт. ст. Товарные формы — прутки или комковый металл. С. используют для раскисления меди и бронзы, для удаления из сталей следов серы, фосфора и кислорода, для модифицирования чугунов, как поглотитель газов (см. *Геттеры*) в электровакуумной технике. Сплав С. со свинцом и оловом применяют для изготовления анодов аккумуляторных батарей. Окись С. входит в состав окисных покрытий радиолами (см. *Оксидирование*) с высокими эмиссионными характеристиками. Титанат С. — составная часть некоторых керамических материалов, обладающих полупроводниковыми св-вами. В электронике, радио- и светотехнике соединения С. применяют в качестве активных материалов для твердотельных лазеров, при изготовлении электродов, термисторов, люминофоров длительного действия, фотоэлементов, фосфоресцирующих материалов. Кроме того, соединения С. используют при изготовлении некоторых сортов *оптических стекол*, высокоогнеупорной керамики на основе цирконата и гафната С. (см. *Огнеупорные материалы*), при получении *эмалей*, применяемых для покрытия легких металлов, их сплавов, стали, фарфора, в произ-ве глазурованных кирпичей, стойких к атм. воздействию и применяемых для облицовки зданий. В хим. пром-сти соединения С. используют как наполнители резины, стабилизаторы пластмасс, при очистке каустической соды от примесей железа и марганца, при очистке титаносодержащих растворов от свинца, в качестве *катализатора* в органическом синтезе и при крекинге нефти. Соединения С. применяют в лиротехнике из-за их способности окрашивать пламя в интенсивный карминово-красный цвет. Они входят в состав сигнальных ракет, трассирующих пуль и снарядов. Радиоактивные изотопы С. используют для

обнаружения повреждений телеграфных кабелей, определения толщины пластин и фольги, в качестве источников радиоактивного излучения в атомных электр. батареях с длительным сроком эксплуатации. Ориентированные стронцийферритовые магниты отличаются высокими магн. параметрами и незаменимы в произ-ве пост. магнитов для портативных электр. двигателей. Обнаружена способность стронциевых стекол поглощать рентгеновское излучение трубок цветных телевизоров (для одного телевизора требуется около 1 кг  $\text{SrO}$ ). Перспективно использование С. в связи с произ-вом электромобилей. Лит.: Корпусов Г. В., Озираниер С. Н. Радиоактивный стронций. М., 1961; Бурков В. В., Подпорина Е. К. Стронций. М., 1962; Справочник по редким металлам. Пер. с англ. М., 1965; Рипан Р., Четьяну И. Неорганическая химия, т. 2. Пер. с рум. М., 1972.

Ф. Д. Шевченко.

**СТРОЧЕЧНАЯ СТРУКТУРА** — то же, что и *полосчатая структура*.

**СТРУКТУРА БЕТОНА** (лат. structura — строение) — взаимное расположение в бетоне *вяжущего материала* и *заполнителя*. Вяжущий материал образует цементирующую связку, заполнитель — жесткий скелет. В ранние сроки твердения бетона преобладает коагуляционная связь как между зернами вяжущего, так и между зернами вяжущего и заполнителя. Дальнейшее уплотнение бетона происходит вследствие усиленного образования кристаллической фазы в вяжущей массе и адгезионном слое. Компоненты бетона, срастая друг с другом, создают упрочняющий каркас. С. б. в основном определяется: количеством и составом вяжущего и зерен заполнителя, их взаимным распределением; величиной, формой и характером поверхности зерен заполнителя; соотношением кристаллической и аморфной составляющих в вяжущем; характером контакта между вяжущим и зернами заполнителя; количеством, размером, формой и характером пор и трещин. С. б. зависит от вида вяжущего (цемент, известь, гипс и др.) и заполнителя (естественные — гранит, известняк и др.; искусственные — плак, керамзит, перлит и др.), а также от приемов

обработки бетонной смеси (перемешивание, формование, уплотнение и т. д.) и условий твердения (нормальные, с термообработкой и др.). В зависимости от исходных материалов бетоны подразделяют на тяжелые — на плотных заполнителях и легкие — на пористых заполнителях. Кроме того, бетоны бывают плотными и пористые. В плотных бетонах межзеренное пространство полностью заполнено затвердевшим вяжущим. Эти бетоны подразделяют, в свою очередь, на песчаные (с заполнителем до 5 мм), мелкозернистые (до 10 мм) и крупнозернистые (с заполнителем 10—150 мм). Пористые бетоны содержат большее или меньшее количество искусственно созданных пор. К ним относятся поризованные бетоны, в которых вяжущее поризовано газопенообразователями и воздухововлекающими добавками (межзеренных пустот более 6%), и *крупнопористые бетоны* — без мелких заполнителей, в них пространство между крупным заполнителем не полностью заполнено вяжущим (межзеренных пустот более 15%). От С. б. зависят физ.-мех. (технологические) св-ва бетона, напр. его *прочность*, *деформируемость*, *водопроницаемость*, *газопроницаемость*, *постоянство объема*, *пластичность*, *морозостойкость*. См. также *Макроструктура бетона*, *Микроструктура бетона*.

Лит.: Справочник по строительным материалам и изделиям. К., 1966; Френкель И. М. Основы технологии тяжелого бетона. М., 1966. В. Г. Дымченко.

**СТРУКТУРА КЕРАМИКИ** — взаимное расположение кристаллической, стекловидной и газовой фаз в *керамических материалах*. Различают *макроструктуру керамики* и *микроструктуру керамики*. Иногда для С. к. характерна преимущественная ориентация кристаллов в одном или нескольких направлениях (см. *Текстура керамики*). Структура грубой керамики (*огнеупорных материалов*, *каменно-керамических изделий* и др.) неоднородна в изломе, характеризуется слабо спекшимся черепком. У тонкой керамики (напр., *фарфора*, *фаянса*, *электронизоляционных изделий*), отличающейся спекшимся или мелкопористым равномерно окрашен-

ным черепком, однородная плотная структура. С. к. бывает с матричной стекловидной фазой, в к-рой распределена кристаллическая фаза, и с матричной кристаллической фазой, к-рую пронизывает непрерывная стекловидная фаза. Наиболее простая структура свойственна монофазной поликристаллической керамике, спеченной до теоретической плотности и не содержащей стекловидной фазы. Такая структура возникает при твердофазном спекании чистых высокотемпературных окислов алюминия, магния, кальция, циркония и др., а также хим. соединений (фтористого магния, фтористого кальция, сульфида цинка и пр.). Усложнение хим. состава керамического материала приводит в процессе спекания к образованию сложных хим. соединений и *твердых растворов*, в результате чего возникают многофазные структуры. С. к. зависит от типа кристаллической решетки и размеров зерен, распределения кристаллов по размерам, условий их срастания и взаимного расположения, а также от *пористости* керамического материала. Объем пор, их размеры и особенности распределения оказывают решающее влияние на некоторые св-ва керамики. Определяется С. к. не только атомно-кристаллической структурой конденсированных фаз, но и др. характеристиками кристаллических систем (концентрацией твердых растворов, дисперсностью кристаллических фаз, микродеформациями в кристаллической решетке, наличием закономерных ориентаций кристаллов и т. п.). Структура керамических материалов по-разному влияет на их св-ва: одни — практически не зависят от нее (структурно-нечувствительные св-ва — показатель преломления, *плотность*, *удельная теплоемкость*, *т-ра плавления*, хим. стойкость, коэфф. *термического расширения* и т. д.), другие — тесно с ней связаны (структурно-чувствительные св-ва — *прочность на разрыв*, *пластичность*, *теплопроводность*, *термостойкость* и др.). С. к. исследуют с помощью микроструктурного анализа, *рентгеновского анализа*, *спектрального анализа* и др.

Лит.: Физико-химические основы керамики. М., 1956; Богородицкий

П. Фридберг, Д. Д. Электротехнические основы высокочастотной керамики. М.—Л., 1958; Полюболянов Д. Н., Балкевич В. Л., Попильский П. Я. Высокоглинозистые керамические и огнеупорные материалы. М., 1960; Стрелов К. К. Структура и свойства огнеупоров. М., 1972; Батыгин В. Н., Метелкин И. И., Решетников А. М. Вакуумно-плотная керамика и ее спай с металлами. М., 1973.

А. В. Шевченко.

**СТРУКТУРА МЕТАЛЛА** — взаимное расположение структурных элементов и фаз в металлических материалах. Различают *макроструктуру металла* и *микроструктуру металла*. Чистым металлам, гомогенным твердым растворам, а также основе и второй фазе в др. сплавах свойственна *кристаллическая структура*, характеризующаяся определенным типом упаковки атомов в кристаллической решетке и определяемая с помощью дифракции электронов или рентгеновских лучей. Нарушения в порядке упаковок атомов и их распределения в монокристалле или в отдельном кристаллите *поликристалла* приводят к образованию дислокационной структуры, элементы к-рой объединяют понятием *субструктуры металла*. К такой С. м. относятся, напр., *ячеистая структура* и *полигональная структура*, в к-рых свободные от дислокаций участки металла окаймлены участками с повышенной плотностью дислокаций. Для изучения этих структур используют *электронномикроскопический анализ* и *рентгеноструктурный анализ*. Поликристаллические металлы отличаются зеренной структурой, определяющей также их св-ва, как *прочность* и *пластичность*; исследуется она с помощью *металлографического анализа*. Зеренную структуру подразделяют на *полиэдрическую структуру*, характеризующуюся равномерным распределением кристаллов по кристаллометрическим направлениям, и *текстуру металла*, где зерна в поликристалле имеют преимущественную ориентацию. Полиэдрическая структура присуща хорошо отожженным металлам, а текстура — металлам, подвергнутым, напр., значительному пластическому деформированию. Если в пределах кристаллита есть области, переориентированные относительно исходной решетки (т. н. двойники), С. м. классифицируют как *двойниковую структуру*.

Такая структура встречается в латуни, деформированном при комнатной т-ре олове, подвергнутом низкотемпературному деформированию титане. Помимо структурных признаков, определяемых методами микроструктурного анализа, у металлов есть структурные признаки, выявляемые с помощью макроструктурного анализа. Макроструктурой является, напр., структура металлического слитка с зонами «замороженных», столбчатых (см. *Столбчатая структура*) и равноосных кристаллов, а также с несплошностями в виде газовых пузырей, *расслоений*, *шлаковых включений*, несплошностей и т. п. (см. *Дефекты металлов*). Для сталей и др. сплавов, в отличие от чистых металлов и гомогенных твердых растворов, характерна структура со специфическими признаками, обусловленными наличием других элементов и фаз. Если в структуре осн. металла есть дисперсная фаза, структуру сплава рассматривают как *дисперсную структуру*. В зависимости от распределения одинаковых структурных элементов по объему металла различают *гомогенную структуру* и *гетерогенную структуру*. Гомогенная структура сталей и др. сплавов, в отличие от структуры сплавов твердого раствора, где атомы растворенного вещества распределяются статистически равномерно, может характеризоваться заметной микроконцентрационной неоднородностью, однако участки с такой неоднородностью по объему распределены статистически равномерно. Гетерогенные структуры обусловлены концентрационной неоднородностью (*волокнистая структура*, *полосчатая структура*, *слоистая структура*), а также неоднородностью в распределении фаз (*дендритная структура*, *видманштеттова структура*) и часто возникают в результате технологического передела. Кроме структур, возникновение к-рых не обусловлено фазовыми превращениями, есть структуры, возникающие в результате фазовых превращений, причем в их названии отражен осн. тип превращений, вызвавших их появление (*эвтектика*, *эвтектоид*, *перитекти-*

ка, перитектоид, аустенит, мартенсит, бейнит, перлит, ледебурит и др.). Особым видом гетерогенной С. м. является *антифазная структура*, к-рая встречается в *упорядочивающихся сплавах* и характеризуется нарушением порядка в упаковке атомов на границах доменов.

Лит.: Гудремон Э. Специальные стали, т. 1—2. Пер. с нем. М., 1966; Физическое металловедение, в. 1—3. Пер. с англ. М., 1967—68; Металлография железа, т. 1—3. Пер. с англ. М., 1972.

С. П. Ошкардеров.

**СТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ** — анализ структуры материала и его дефектов. Для исследования атомно-кристаллической структуры используют дифракцию и рассеяние рентгеновских лучей (см. *Рентгеноструктурный анализ*), электронов (см. *Электронографический анализ*) и нейтронов (см. *Нейтроннографический анализ*). Подучили распространение методы анализа с использованием ориентационных эффектов при рассеянии тяжелых заряженных частиц (см. *Методом ориентационных эффектов анализ*), а также автоионный микроскопический анализ, в к-ром используют ионизацию атомов (или молекул) газа в неоднородном электр. поле у поверхности образца. При рассеянии потоков излучений атомами, находящимися в узлах идеальной кристаллической решетки, возникают резкие максимумы и диффузный фоп вследствие комптоновского рассеяния. По положению и интенсивности максимумов определяют тип кристаллической решетки, размеры элементарной ячейки и расположение атомов в ней. Нарушения идеальности кристалла, напр. колебания атомов, наличие атомов различных хим. элементов, *дислокаций*, частиц новой фазы и др., изменяют положение, форму и интенсивность максимумов и вызывают дополнительное диффузное рассеяние, что дает возможность получать информацию об этих нарушениях. Дифракционными методами изучают также строение веществ (напр., аморфных), не обладающих строгим трехмерной периодичностью. Теории дифракции всех излучений имеют много общего, в то же время в них есть особенности, обуслови-

вающие наиболее целесообразные области применения того или иного метода. Эти особенности зависят от физ. природы взаимодействия лучей с веществом. Так, рентгеновские лучи рассеиваются электронными оболочками атомов, электроны взаимодействуют с электростатическим полем атомов, а нейтроны рассеиваются атомными ядрами. Среди С. а. наиболее распространен рентгеноструктурный анализ — из-за относительно несложной аппаратуры и широкого диапазона решаемых задач. Однако иногда другие дифракционные методы имеют перед ним принципиальные преимущества. Так, электроно- и нейтроннографический анализы позволяют определять положение легких атомов при наличии тяжелых. С помощью электронографического анализа можно исследовать чрезвычайно тонкие слои вещества ( $10^{-5}$ — $10^{-7}$  см) как в виде пленок на просвет, так и приповерхностные — на отражение, а также весьма тонкодисперсные объекты. Методом дифракции медленных электронов изучают структуру одноатомного поверхностного слоя. Нейтроннографический анализ дает возможность различать не только атомы разных хим. элементов, но даже изотопы одного элемента. Кроме того, этот анализ отличается значительно большими возможностями исследования соединений элементов с очень близкими атомными номерами, а также *упорядочивающихся сплавов*. Дополнительные возможности предоставляет изучение магн. рассеяния нейтронов, в частности неупругого (напр., для определения спектра колебаний). Анализ методом ориентационных эффектов является уникальным при изучении локализации малых примесей как в элементарной ячейке кристаллической решетки, так и по глубине от поверхности кристалла. По методам, где используют теневое эффект при прохождении через кристалл тяжелых заряженных частиц, получают фотографию стереографической проекции всех направлений в кристалле, тогда как в электронографическом анализе — изображение одной плоскости обратной решетки, а в рентгенографическом анализе стереографическую проекцию направлений в кристалле получают после сравнительно громоздкой

обработки рентгенограмм. Автоионный микроскопический анализ — единственный метод анализа, позволяющий получать непосредственное изображение атомной плоскости кристалла с увеличением порядка  $10^6$ , но объектом исследования должно быть очень тонкое острие металла.

Дислокационную структуру в кристаллах изучают наблюдением индивидуальных дислокаций (см. *Фигур травления анализ, Электронномикроскопический анализ, Рентгенотопографический анализ*); сюда же относится метод *декорирования* дислокаций. Применяют также косвенные методы, основанные на влиянии дефектов решетки на различные физ. св-ва вещества (*плотность, накопленную энергию, электропроводность, термоэдс, магнитную восприимчивость, ядерный магн. резонанс, эффект Мессбауэра, внутреннее трение и пр.*). Применение того или иного метода зависит от плотности дефектов и природы материала. Простейшим методом изучения зеренной и субзеренной структуры вещества (см. *Субструктура металла*) является *металлографический анализ* — выявление границ зерен методом *травления* с последующим просмотром в оптическом микроскопе. Рентгенотопографический и электронномикроскопический анализы позволяют, кроме вида и размера субзерен, определять их взаимную разориентацию и детали строения границ. Метод выбирают в зависимости от размеров субзерен и величины разориентации. Применение рентгенопографического анализа целесообразно для субзерен размером  $1-10^{-3}$  см и разориентации порядка угловых минут, электронномикроскопического анализа — для субзерен размером около  $10^{-4}$  см и разориентации в несколько градусов. Методами металлографического анализа устанавливают также вид и расположение различных фаз в многофазных материалах. Весьма тонкодисперсные фазы обнаруживают с помощью электронномикроскопического анализа. Для изучения распределения химических элементов на поверхности образца применяют методы *микрорентгеноспектрального анализа* и *масс-спектрального анализа*.

*Лит.:* К р и в о г л а з М. А. Теория рассеяния рентгеновских лучей и тепловых нейтронов реальными кристаллами. М., 1967; В а н Б ю р е н. Дефекты в кристаллах. Пер. с англ. М., 1962; А м е л и н к с С. Методы прямого наблюдения дислокаций. Пер. с англ. М., 1968; М ю л л е р Э., Ц о н ь Т. Автоионная микроскопия. Пер. с англ. М., 1972. Д. В. Лоцко.

**СТУПЕНЧАТАЯ ЗАКАЛКА** — закалка стали с охлаждением в двух различных средах. В первой среде сталь быстро охлаждают до т-ры, на  $20-30^\circ\text{C}$  превышающей т-ру начала *мартенситного превращения*, и выдерживают до выравнивания ее по всей толщине (первая ступень); во второй среде сталь медленно охлаждают до образования *мартенсита* (вторая ступень). Время выдержки должно быть меньше времени, соответствующего началу распада *аустенита*. После С. з. сталь подвергают *отпуску*. Чаще всего С. з. применяют для *термической обработки* инструмента из *быстрорежущей стали*. В такой стали скорость превращения *аустенита* в промежуточной ( $450-500^\circ\text{C}$ ) области незначительна, вследствие чего ее *закалка* в свинцовых или соляных ваннах при т-ре  $400-500^\circ\text{C}$  с последующим охлаждением на воздухе также является ступенчатой. Кроме того, С. з. применяют для изделий значительного сечения из высоколегированных сталей, характеризующихся большой стойкостью *аустенита* при т-рах несколько выше мартенситной области, и изделий тонкого сечения из нелегированных сталей. При С. з. уменьшается перепад т-р по сравнению с прямым охлаждением до комнатной т-ры, что снижает термические напряжения. Помимо этого, выравнивание т-ры перед окончательным охлаждением в мартенситной области и медленное прохождение этой области снижают склонность стали к образованию *закалочных трещин*. В качестве охлаждающих сред при С. з. используют расплавы *едких щелочей* и *солей*, применяемые и для *изотермической закалки*. Охлаждение в щелочах предпочтительнее охлаждения в соляных ваннах. После закалки в щелочах и последующего легкого промывания в воде изделия приобретают серебристый или светло-серый цвет, тогда

как при закалке в расплавленных солях их поверхность покрывается слоем окислов, для удаления к-рых требуется спец. обработка (хим. и дробеструйная очистка). Кроме того, скорость охлаждения в щелочах значительно превышает скорость охлаждения в расплавленных солях, что расширяет возможность применения С. з. и уменьшает опасность появления пятнистой заделки и недостаточной закаливаемости. Закаливающая способность расплава щелочей определяется в основном содержанием воды, улучшаясь с понижением т-ры расплава. Для С. з. применяют спец. ванны (рис.), куда можно вводить необходимое количество воды при любой рабочей т-ре. Макс. количество воды, которое целесообразно добавлять в расплав щелочи, составляет 10%. Бóльшее количество приводит к интенсивному испарению воды и образованию мягких пятен на закаленных изделиях.

Лит.: Гуляев А. П., Лебедева Е. А., Соколовская В. В. Ступенчатая закалка в расплавы едких щелочей. В кн.: Металловедение и термическая обработка. М., 1955; Ш м ы к о в А. А. Справочник термиста. М., 1961; Теоретические и технологические вопросы закалочного охлаждения. М., 1969; П а и с о в И. В. Термическая обработка стали и чугуна. М., 1970; Ш у б и н Р. П., Г р и н б е р г М. Л. Нитроцементация деталей машин. М., 1975.

В. И. Лизунов, И. В. Паисов.

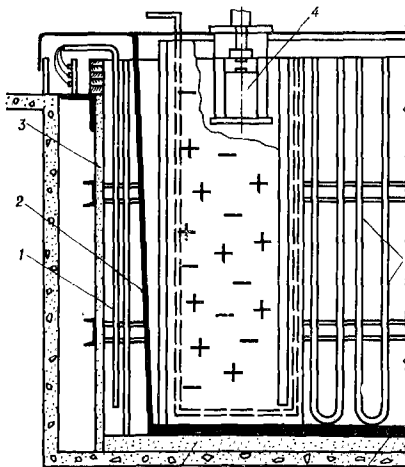
**СУБЛИМАЦИЯ** (от лат. *sublimo* — поднимаю, возношу) — переход вещества из твердой фазы в газообразную (минуя жидкую). С. — разновидность парообразования, фазовый переход первого рода, сопровождающийся поглощением тепла. Общая зависимость давления насыщенного пара от т-ры С. описывается ур-нием

$$\text{Клаузиуса — Клапейрона: } \frac{d \ln P}{dT} = \frac{\lambda}{RT^2}, \text{ где } P \text{ — давление; } T \text{ — абс. т-ра; } \lambda \text{ — теплота перехода; } R \text{ — универсальная газовая постоянная.}$$

Теплота С. (для различных веществ десятки и сотни ккал/моль) служит мерой энергии связи между атомами (молекулами) твердого тела. По теплоте С. судят об энергии кристаллической решетки. Эта энергия харак-

теризует прочность решетки и изменяется работой, к-рую необходимо затратить на разрыв всех межатомных связей в моле кристаллического вещества с последующим удалением частиц на бесконечно большое расстояние друг от друга. Теплота С. меньше энергии решетки на величину теплоты (работы) разрыва мол. комплексов катион — анион, имеющих-ся в парах гетерополярных соединений. Слабое взаимное притяжение частиц в неполярных кристаллах обуславливает их малую твердость, низкую т-ру плавления и кипения. Вещества со слабым взаимным притяжением частиц большей частью легко летучи. При этом вещество характеризуется высоким давлением пара, даже будучи нагретым до т-ры ниже точки плавления. Так, твердая двуокись углерода сублимирует уже при т-ре ниже  $-77^\circ\text{C}$ ; упругость пара йода при т-рах 20; 30; 40; 50; 60; 100; 114,5 и  $184,5^\circ\text{C}$  составляет соответственно 0,202; 0,417; 1,03; 2,16; 4,31; 45,5; 90,1 и 760 мм рт. ст. Чтобы получить сублимирующееся вещество в жидком состоянии, его нагревают под достаточно высоким давлением. Тройной точке на диаграмме состояния йода (в этой точке находится в устойчивом равновесии твердый, жидкий и парообразный

Схема ванны для ступенчатой закалки: 1 — нагреватель; 2 — рабочий тигель; 3 — защитный тигель; 4 — устройство для введения воды в расплав щелочей или солей.



под) соответствуют тра 116° С и давлении 90 мм рт. ст. В высоком вакууме происходит некая С. металлов (табл.), причем скорость их испарения (или потеря металла) зависит от т-ры поверхности и упругости пара. С. используют для очистки легколетучих продуктов, содержащих примеси нелетучих или труднолетучих веществ. Примеси, более летучие, чем осн. вещество (обычно металл), могут быть также удалены с помощью С. Такая избирательная С. осуществляется при относительно низких т-рах и давлениях, в частности, к тугоплавким металлам. В промышленности сублимацией получают чистые серу, йод, мышьяк, трехокись молибдена и др. Кроме того, в технике для очистки веществ используют зонную сублимацию. В основе ее лежит разница в давлении пара вещества-примеси и очищаемого вещества.

Лит.: Кульман А. Г. Общая химия. М., 1968; Степин Б. Д., Горштейн

Температуры, соответствующие заданной скорости сублимации

Металл	Температура, °С			Температура плавления, °С
	Скорость сублимации 10 <sup>-5</sup> см/год	Скорость сублимации 10 <sup>-3</sup> см/год	Скорость сублимации 10 <sup>-1</sup> см/год	
Цинк	70	130	180	420
Магний	110	170	240	650
Серебро	480	590	700	960
Алюминий	550	680	810	660
Бериллий	620	700	840	1284
Медь	630	760	900	1083
Хром	750	870	1000	1875
Железо	770	900	1050	1536
Кремний	790	920	1080	1415
Никель	800	940	1090	1453
Кобальт	820	960	1100	1493
Титан	920	1070	1250	1668
Ванадий	1020	1180	1350	1950
Родий	1140	1330	1540	1960
Цирконий	1280	1500	1740	1855
Молибден	1380	1630	1900	2620
Графит	1530	1680	1880	~3800
Тантал	1780	2050	2300	2996
Рений	1820	2050	2300	3180
Вольфрам	1880	2150	2500	3395

Примечания: 1. Значения температуры плавления округлены. 2. Данные, относящиеся к графиту, приведены для сравнения.

И. Г. Методы получения особо чистых неорганических веществ. Л., 1969; Некрасов В. В. Курс общей химии, т. 1—2. М., 1973; Киреев В. А. Курс физической химии. М., 1975; Тугоплавкие металлические материалы для космической техники. Пер. с англ. М., 1966.

В. А. Оболончик.

**СУБМИКРОПОРЫ** (от лат. sub — под) — поры, выявляемые с помощью электронного микроскопа с высокой разрешающей способностью. Возникают гл. обр. в процессе взаимной диффузии (диффузионные С.), пластического деформирования (деформационные С.) или циклической термообработки, при испарении из материала летучего компонента, а также при кристаллизации и облучении материала потоком тяжелых частиц или высокоэнергетических электронов. В основе образования С. лежат диффузионное перемещение и коагуляция вакансий преим. в дефектных местах, особенно по границам зерен и субзерен (рис. с. 474), а также на примесях. Зарождению и стабилизации С. способствуют также газовые примеси. С., наполненные такими примесями, часто наз. субмикропырьками. С увеличением степени искажения кристаллической решетки скорость образования и количество С. возрастают. Как и границы зерен, они создают пути облегченной диффузии. Подобно микропорам являются источниками термических, равновесных вакансий и стоками для вакансий избыточных. С. тормозят движение дислокаций и межзеренных границ при собирательной рекристаллизации. Разветвленная сеть хаотически распределенных С. существенно влияет на физ. и мех. св-ва твердых материалов, а также на св-ва, чувствительные к форме кристаллических областей (напр., на магнитную анизотропию поликристаллов). Скопление С. по границам зерен охрупчивает материал. С. обнаруживают с помощью электронномикроскопического анализа, волюмометрического анализа, методом малоуглового рассеяния рентгеновских лучей и др. Образование С. предотвращают, увеличивая количество стоков вакансий, напр. повышая плотность дислокаций. См. также Дефекты металлов.

Лит.: Гегузи Я. Е. Макроскопические дефекты в металлах. М., 1962; Томпсон М. Дефекты и радиационные повреждения в металлах. Пер. с англ. М., 1971.

В. С. Красильников.

**СУБМИКРОТРЕЩИНЫ** — трещины, выявляемые с помощью электронного микроскопа с высокой разрешающей способностью. Возникают под действием сдвигового напряжения в результате слияния двух или более *дислокаций* в голове дислокационного скопления. С. зарождаются, если  $N\tau_a = \tau_{\text{теор}}$ , где  $N$  — количество дислокаций в скоплении;  $\tau_a = \tau - \tau_0$  — эффективное напряжение сдвига в плоскости скольжения ( $\tau$  — приложенное напряжение сдвига;  $\tau_0$  — сопротивление движению дислокаций);  $\tau_{\text{теор}}$  — теоретическая прочность кристалла на сдвиг, равная примерно  $G/15$  ( $G$  — модуль сдвига). Длина равновесной субмикротрещины  $s \approx n^2 b$  зависит от количества дислокаций  $n$ , вошедших в полость ( $b$  — модуль вектора Бюргера дислокации). Длина С. 100—1000, толщина 10—100 Å. Наибольшие упругие С. возникают при максимальном эффективном перенапряжении в плоскости скольжения, соответствующем пределу текучести  $\sigma_T - \sigma_0 = K_T d^{-1/2}$  (где  $\sigma_0$  — сопротивление движению дислокаций;  $K_T$  — параметр Холла — Петча;  $d$  — размер зерна). Их величина порядка  $(0,1 \div 0,01) d$ . С. образуются в процессе обработки, сопровождающейся пластическим деформированием материала, — холодной обработки давлением, упрочняющей термообработки, а также при испытаниях мех. св-в, сопряженных с разрушением материала. Обуславливают увеличение удельного объема (достигающего 0,5—1,0%) сильнодеформированных металлов, напр. холодно-тянутой стальной проволоки. Из-за малой толщины (несколько периодов решетки) субмикротрещины наблюдают методами сканирующей высоковольтной электронной микроскопии (см. *Электронномикроскопический анализ*), а также на электронномикроскопических репликах (на тонкой фольге упругие напряжения релак-

сированы и С. «захлопываются»), фиксируют с помощью *волюмометрического анализа* отжигаемых образцов либо сочетая калориметрический и волюмометрический анализы. На конечных стадиях роста С. вследствие пластической *релаксации* могут потерять упругую связь с металлической основой и превратиться в микротрещины. С. задевают одновременно с релаксацией внутренних напряжений низкотемпературным *отжигом* (для железа и стали  $t_{\text{ра}} 500$ — $600^\circ \text{C}$ ).

Лит.: Гряднев В. Н., Гаврилюк В. Г., Мешков Ю. Я. Прочность и пластичность холоднодеформированной стали. К., 1974; Коттрелл А. Х. Дислокации и пластическое течение в кристаллах. Пер. с англ. М., 1958; Хоникомб Р. Пластическая деформация металлов. Пер. с англ. М., 1972. Ю. Я. Мешков.

**СУБСТРУКТУРА МЕТАЛЛА** — структура металла, определяющая внутреннее строение отдельных зерен *поликристалла* или *монокристалла*. Возникает в процессе *кристаллизации* и пластического деформирования, исследуют ее различными методами *структурного анализа*. Может быть описана с помощью различных дислокационных распределений. К простейшей С. м. относится трехмерная дислокационная сетка Франка с ячейками приблизительно одного размера, возникающая в хорошо отожженных кристаллах. Распространенный тип С. м. — субзеренная структу-

Субмикроропы (светлые участки) по границам субзерен и блоков в обработанном тлеющим разрядом алюминии (субмикроропы наполнены аргоном),  $\times 17\,500$ .





ра (рис.), в к-рой возникшие внутри монокристалла или отдельных зерен поликристалла субзерна разделены субграницами, состоящими из *дислокаций* одного или более семейств. Субзеренная структура возникает в процессе роста монокристаллов из расплава или в отдельных зернах поликристалла при затвердевании. Образуется также в результате холодного пластического деформирования и последующей термообработки, обеспечивающей протекание полигонизационных процессов и образование дислокационных субграниц, или пластического деформирования в интервале  $t$ - $r$  полигонизации. В монокристаллах, выращенных из расплава и внутри зерен поликристалла, часто наблюдают субструктуру нескольких порядков. Внутри относительно больших субзерен пер-

Субструктура металла — субзеренная структура в литом поликристаллическом хrome,  $\times 250$ .



вого порядка могут находиться субзерна второго порядка и т. д. Взаимная разориентация и плотность дислокаций в границах субзерен первого порядка выше, чем в границах субзерен других порядков. Субструктура, возникающая после затвердевания, определяется условиями роста: наличием температурных и концентрационных градиентов, скоростью охлаждения и др. факторами, контролирующими образование, размножение, подвижность и перераспределение дислокаций. На формирование субструктуры в процессе кристаллизации большое влияние оказывают примеси. Так, образование волокнистой ячеистой субструктуры, вытянутой в направлении роста кристаллов, зависит от перераспределения примесей и условий кристаллизации. К дислокационным распределениям, возникающим в результате пластического деформирования и определяющим субструктуру деформированного металла, относятся клубки, сплетения в плоскостях скольжения, диполи, мультиполи, плоские нагромождения, хаотическое распределение дислокаций, а также *ячеистая структура*, оказывающая значительное влияние на формирование св-в деформированных металлов.

**Лит.:** Овсиенко Д. Е. О природе образования дислокационной структуры в металлических кристаллах при росте из расплава. В кн.: Рост и несовершенство металлических кристаллов. К., 1966; Фридель Ж. Дислокации. Пер. с англ. М., 1967. С. А. Фирстов.

**СУДОСТРОИТЕЛЬНАЯ СТАЛЬ** — сталь углеродистая и легированная. Используется с начала 19 в. Применяется для строительства и ремонта корпусов и др. частей судов. К С. с. относятся гл. обр. углеродистые *конструкционные стали*, *нержавеющие стали*, *теплостойкие стали* и *маломагнитные*. С. с. отличается достаточной *пластичностью* при холодной и горячей гибке, *удовлетворительной свариваемостью*, достаточной *стабильностью мех. св-в* после термообработки и дальнейшего естественного старения (см. *Старение материалов*), поддается газовой резке. Различают С. с. корпусные (углеродистые, низколегированные и легированные высокопрочные) и для

отливков. В зависимости от хим. состава (табл. 1), св-в (табл. 2), степени надежности и толщины связей корпуса сталь подразделяют на шесть категорий: категории 1—4 — *углеродистая сталь*, категории 5—6 — *низколегированная*. Сверхпрочная низколегированная сталь после тер-

мической обработки приобретает бейнитную (см. *Бейнит*) или мартенситную (см. *Мартенсит*) структуру с высокой прочностью (65—130 кгс/см<sup>2</sup>), что существенно снижает строительную стоимость судов. С. с. выплавляют в мартеновских печах и конверторах с верхней подачей кислорода, поставляют в виде листового, сортового и профильного проката, а также в виде поковок, штамповок

Таблица 1. Химический состав судостроительных сталей

Марка стали	Содержание элементов, %				
	C	Mn	Si	S	P
				не более	
ВСт.3сп	0,14—0,22	0,40—0,65	0,12—0,30	0,050	0,045
ВСт.3пс	0,14—0,22	0,40—0,65	0,05—0,15	0,050	0,045
ВСт.3кп	0,14—0,22	0,30—0,60	0,07	0,050	0,045
C	0,14—0,20	0,50—0,80	0,12—0,35	0,040	0,040
09Г2	≤ 0,12	1,40—1,80	0,17—0,37	0,035	0,035
09Г2С	≤ 0,12	1,3—1,7	0,5—0,8	0,035	0,035
10Г2СД	≤ 0,12	1,30—1,65	0,8—1,1	0,035	0,035
10ХСНД	≤ 0,12	0,5—0,8	0,8—1,1	0,035	0,035

Примечания: 1. В сталях содержится не более 0,30% хрома, никеля и меди (каждого). 2. В стали марки 10Г2СД содержится 0,15—0,30% Си. 3. В стали марки 10ХСНД содержится 0,6—0,9% Cr, 0,5—0,8% Ni и 0,4—0,65% Си.

Таблица 2. Толщина, состояние поставки и свойства судостроительных сталей

Марка стали	Толщина, мм	Состояние поставки	$\sigma_T$ , кгс/мм <sup>2</sup> , не менее	$\sigma_B$ , кгс/мм <sup>2</sup>	$\delta_{10}$ , %	$\delta_5$ , %	$\psi$ , %	$\sigma_{нп}$ , кгс/мм <sup>2</sup>
МСт.3сп	4—20	Горячекатаная	24	38—40	23	27	—	—
КСт.3сп	22—40	»	23	41—43	22	26	—	—
МСт.3сп	45—50	»	22	44—47	21	25	—	—
КСт.3пс	4—20	»	24	38—40	23	27	—	—
МСт.3кп	22—40	»	22	41—43	22	26	—	—
КСт.3кп	45—50	»	21	44—47	21	25	—	—
C	4—14	»	24	41—50	20	24	—	3,0
	16—20	Горячекатаная или нормализованная	24	41—50	20	24	—	3,0
09Г2	4—20	Горячекатаная	30	≥ 45	18	21	45	3,0
	22—30	Нормализованная или закаленная, отпущенная	30	≥ 45	18	21	45	5,0
09Г2С	32—56	Закаленная и отпущенная	30	≥ 46	18	21	50	5,0
10Г2С1Д-35	4—16	Горячекатаная	35	50—70	18	21	50	4,0
10Г2С1Д-40	4—9	»	40	54—75	16	19	—	—
10Г2С1Д-40	10—32	Закаленная и отпущенная	40	54—66	16	19	50	5,0

Примечание: Ударная вязкость при t-ре — 40° С.

отливков. Марки и хим. состав С. с. приведены в ГОСТе 5521—67.

Лит.: Канфор С. С. Корпусная сталь. Л., 1960; Вейнгартен А. М. [и др.]. Судостроительная сталь. Л., 1962; Максимаджи А. И., Новиков О. А., Соколов Л. Г. Низколегированная сталь в судостроении. Л., 1964; Васильев В. И., Роцин М. Б., Товстых Е. В. Судостроительные материалы. Л., 1971. М. А. Медведев.

**СУЛЬФАТОСТОЙКИЙ ПОРТЛАНД-ЦЕМЕНТ** — портландцемент, отличающийся повышенной сульфатостойкостью и пониженной экзотермией. Медленно твердеет в начальные сроки. Клинкер, применяемый для изготовления С. п., по расчетному минералогическому составу должен содержать не более 50% трехкальцевого силиката ( $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ) и не более 5% трехкальцевого алюмината. Сумма трехкальцевого алюмината и четырехкальц. алюмоферрита должна быть не более 22%. Св-ва С. п.: марка 400, определяется пределом прочности на сжатие образцов через 28 дней с момента их изготовления; начало схватывания — не ранее 45 мин, конец — не позднее 12 ч от начала твердения, остаток на сите 008 не более 15% от массы пробы. С. п. не должен содержать активных или инертных минер. добавок, снижающих морозостойкость бетона. С. п. предназначен для изготовления бетонных и железобетонных конструкций паружных зон гидротехнических и других сооружений, эксплуатируемых в условиях сульфатной агрессии, при систематическом попеременном увлажнении и высыхании или замораживании и оттаивании. Выпуск С. п. регламентируется ГОСТом 10178—62.

Лит.: Бутт Ю. М. [и др.]. Технология вяжущих веществ. М., 1965.

Б. В. Волконский.

**СУЛЬФАТЫ** (от лат. sulphur — сера) — средние соли серной (сульфатной) кислоты. Как двухосновная, серная к-та образует соли: средние — сульфаты и кислые — гидросульфаты. С. хорошо кристаллизуются, проявляют полиморфизм. С. неокрашенных катионов бесцветны. Окрашенными, кроме С. хрома и ванадия, являются кристаллогидраты С. марганца, железа, кобальта, никеля, меди и некоторых лантаноидов. Многие С. и их кристаллогидраты встречаются в природе как минералы: *тенардит*, *мирабилит* (глаубе-

рова соль)  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , *кизерит*, *ангидрит*, *гипс*, *барит*, *алунит*  $\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ , *англезит*  $\text{PbSO}_4$  и др. Большинство С. растворимы в холодной воде с образованием кристаллогидратов, при нагревании растворимость С. сначала увеличивается, а потом уменьшается. Из горячих растворов выделяют кристаллогидраты С. с меньшим содержанием кристаллизационной воды или безводные. Очень мало растворимы в воде С. стронция, бария и свинца, а также С. серебра, цезия, рубидия и аммония не образуют кристаллогидратов. С. лития кристаллизуется с одной молекулой воды, С. натрия — с 7 и 10 молекулами. С. двухвалентных металлов могут содержать от 0,5 до 7 молекул кристаллизационной воды. Семиводные кристаллогидраты С. марганца, железа (+2), кобальта (+2), никеля, цинка и пентагидрат С. меди наз. *купоросами*. С. трехвалентных металлов могут содержать 6, 8, 9, 10, 12, 18 и даже 27 молекул воды. Безводные С. щелочных и щелочноземельных металлов кристаллизуются в ромбической сингонии, изоморфны с селенатами, хроматами, перхлоратами и фторобериллатами. Для С. характерны реакции присоединения. С. многих металлов взаимодействуют с серной к-той, присоединяя одну, две и более ее молекул с образованием легко растворимых и легкоплавких гидросульфатов  $\text{M}^{\text{I}}\text{HSO}_4$ ,  $\text{M}^{\text{I}}[\text{H}_3(\text{SO}_4)_2]$  и  $\text{M}^{\text{II}}(\text{HSO}_4)_2$ . Вследствие этого трудно растворимые в воде С. стронция, бария и свинца растворяются в концентрированной серной к-те. При нагревании выше т-ры плавления гидросульфаты переходят в дисульфаты:  $2\text{M}^{\text{I}}\text{HSO}_4 \rightarrow \text{M}_2^{\text{I}}\text{S}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$ , а затем в безводные С. или продукты их термического разложения: в окисоли  $\text{M}_2^{\text{II}}\text{OSO}_4$ ,  $\text{M}_2^{\text{III}}\text{O}(\text{SO}_4)_2$ ,  $\text{M}_2^{\text{III}}\text{O}_2(\text{SO}_4)$  и в окислы соответствующих металлов с выделением серного ангидрида, сернистого ангидрида и кислорода. С. двух- и трехвалентных металлов в водном растворе дают кислую реакцию вследствие гидролиза. Для С. характерны реак-

ции образования хорошо кристаллизующихся двойных и комплексных солей. Так, С. аммония и щелочных металлов, а также таллия (+1) дают с С. двухвалентных металлов соединения по типу шенитов  $M_2^{IM\Pi}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ , кристаллизующиеся в моноклинной сингонии, напр.  $K_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ , а с С. трехвалентных металлов образуют *квасцы*  $M^{IM\Pi\Pi}(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ , кристаллизующиеся в кубической сингонии (в форме октаэдров), напр.  $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ . Шениты и квасцы гораздо менее растворимы в холодной воде, чем образующие их С. соответствующих металлов. Известны природные и искусственные сульфаты сложного состава, напр. лангбейнит  $K_2SO_4 \cdot 2MgSO_4$  и левеит  $Na_2SO_4 \times MgSO_4 \cdot 2H_2O$ . При нагревании С. щелочных металлов плавятся (т-ра около  $1000^\circ C$ ) без разложения и начинают улетучиваться; С. щелочноземельных металлов устойчивы до т-ры  $1400^\circ C$ ; С. кадмия, кобальта, магния, марганца, никеля, цинка и свинца при осторожном нагревании до т-ры  $500-600^\circ C$  сохраняют стехиометрический состав и массу, что используется для количественного весового определения соответствующих металлов. При более высокой т-ре С. тяжелых металлов выделяют серный ангидрид, переходя сначала в оксосоли, а при сильном прокаливании — в окислы. Мн. кристаллогидраты С. плавятся в кристаллизационной воде. С. легко восстанавливаются до сульфидов при прокаливании с углем или в токе окиси углерода, метана и водорода. При прокаливании с двуокисью кремния С. дают силикаты. С. получают: взаимодействием металла с разбавленной серной к-той, напр.  $2Ti + 3H_2SO_4 \rightarrow Ti_2(SO_4)_3 + 3H_2O$ ; нейтрализацией серной к-ты окислами или гидроокисями металлов, дающих растворимые сульфаты; действием серной к-ты на соли летучих к-т (карбонаты, ацетаты, нитраты, хлориды и сульфиды); сплавлением окислов с гидросульфатами или дисульфатами; окислением сульфидов (обжигом при доступе воздуха, действием азотной к-ты, перекиси водорода).

Труднорастворимые С. получают разложением соли соответствующего металла и какого-либо хорошо растворимого С. или серной к-ты, напр.  $BaCl_2 + Na_2SO_4 \rightarrow BaSO_4 + 2NaCl$ . С. натрия — побочный продукт произ-ва вискозного волокна, целлофана, борной к-ты и др. С. находят широкое применение. С. натрия используют в стекольной и текстильной пром-сти, в цветной металлургии. Глауберову соль применяют в медицине и ветеринарии, С. магния — для получения окиси магния и серной к-ты. С. бария — природный барит — исходный материал для получения прочих соединений бария, утяжелитель глинистых растворов, применяемых при глубоком бурении, белый пигмент и разбавитель лаков и красок (бланфикс, литопон), наполнитель для резины, пластмасс и др. С. алюминия — коагулянт для очистки питьевой и пром. вод. Кроме того, его применяют для проклеивания бумаги в целлюлозно-бумажной пром-сти, как протраву в текстильной пром-сти, в произ-ве искусственного волокна, для дубления кож. Кальево-алюминиевые квасцы используют в кожевенной и текстильной пром-сти, аммониево-алюминиевые квасцы — в произ-ве корунда. С. хрома и хромовые квасцы служат дубителями в кожевенной и протравой в текстильной пром-сти. С. железа (+2) — железный купорос — применяют для произ-ва минер. пигментов, в текстильной пром-сти и сельском хозяйстве, как восстановитель серебра и платины и для очистки пром. газов от сероводорода. С. железа (+3) — коагулянт для очистки воды. Он находит также применение для декапирования нержавеющей сталей и медных сплавов, в гидрометаллургии медных руд. С. никеля используют в произ-ве *катализаторов*, различных соединений никеля и в виде С. никель-аммония — в гальванотехнике (см. *Никелирование*). Безводный С. меди — осушитель для получения абсолютного спирта; пассивный С. меди — медный купорос — исходное вещество для получения прочих соединений меди, применяется также как электролит при электрорафинировании меди и при изготовлении гальванических эле-

ментов, в сельском хозяйстве. С. цинка используют для получения прочих соединений цинка, как консервант древесины и как электролит для цинкования. С. кадмия — исходное вещество для получения соединений кадмия, для приготовления нормальных элементов Вестона.

Лит.: Некрасов Б. В. Основы общей химии, т. 1—2. М., 1973; Позин М. Е. Технология минеральных солей, ч. 1. Л., 1974; Рем и Г. Курс неорганической химии, т. 1—2. Пер. с нем. М., 1972—74. В. Л. Павлов.

**СУЛЬФИДИРОВАНИЕ** — создание на поверхности металлических изделий сульфидной пленки. Сульфиды увеличивают поверхностную активность изделий, их смачивание поверхностно-активными веществами (смазками, красками и др.), улучшают сопротивление контактным спаям пар трения в период геометрии и физ. приработки или послесборочной обкатки. Кроме того, сульфиды гидрофобизуют металлическую поверхность, т. е. затрудняют ее смачивание водой (см. *Гидрофобность*). Наиболее широко применяют поверхностное С. стальных и чугуновых изделий в щелочной среде при наличии полисульфида натрия или калия. Сравнительно низкая т-ра образования покрытия (135—150° С) дает возможность обрабатывать изделия как закаленные, так и незакаленные. Перед С. изделия обезжиривают в растворе тринатрия фосфата (65—75 г/л), углекислого натрия и едкого натра (40—50 г/л), а также жидкого стекла (кремнекислого натрия) (8—10 г/л); процесс протекает при т-ре 70—80° С в течение 10—30 мин. С. осуществляют погружением изделий в водный раствор (500—600 г/л) едкого натра или едкого кали (при т-ре 125—155° С), отличающийся сильнощелочной реакцией, и серы (5—10 г/л), добавляемой в виде порошка или комков. После растворения серы в щелочи (при т-ре 110—125° С в течение часа) в ванну с этим раствором загружают железную стружку (10—20 г/л), к-рую выдерживают при т-ре 125—155° С в течение 12 ч, а затем удаляют. Хорошо приготовленный раствор — темно-красного цвета. Поскольку вода из раствора испаряется, его первоначальный объем (с т-рой кипения 125—155° С) восстанавливают, доли-

вая воду. После С. изделия промывают водой и погружают в минеральное масло при т-ре 115—120° С до полного удаления влаги. В процессе такого С. образуется ферросульфидная пленка (FeS), повышающая износостойкость трущихся поверхностей и улучшающая их прирабатываемость. Ферросульфидное покрытие чрезвычайно пористо и впитывает большое количество смазки. Микропоры на поверхности металла и по границам зерен служат своеобразными резервуарами смазки, откуда она поступает при высоких удельных давлениях на выступы трущихся поверхностей, предотвращая возможность разрыва масляной пленки и образования задира. В процессе эксплуатации сульфидированных изделий изнашивается не металл, а сульфидная пленка. С. осуществляются также объемным способом (введением в металл сульфида марганца в процессе плавки), в смеси порошков (чаще всего угля, насыщенного серой), в расплаве поваренной соли, насыщенной серой. Иногда С. совмещают с *цианированием*, *цементацией* и др. видами *химико-термической обработки*. С. широко используют в машиностроении.

Лит.: Вячеславов П. М. [и др.]. Гальванотехника благородных и редких металлов. М., 1970. В. И. Лайнер.

**СУЛЬФИДЫ** (от лат. sulphur — сера и греч. *είδος* — вид, род) — соединения серы с металлами и более электроположительными, чем сера, неметаллами, а также органическими радикалами. Различают С. простые и сложные. Простые можно рассматривать как продукты полного — сульфиды типа  $\text{Э}_x\text{S}_y$  — или частичного — гидросульфиды типа  $\text{Э}(\text{HS}_n)_m$  — замещения водорода сульфановых кислот ( $\text{H}_2\text{S}_n$ ) на металл или неметалл (неорганические сульфиды) или на органический радикал (меркаптаны, меркаптиты и тиоэфиры типа  $\text{R} - \text{S} - \text{H}$ ,  $\text{R} - \text{S} - \text{M}$ ,  $\text{R} - \text{S} - \text{R}$ ). Простейшие из неорганических С. — соли сероводородной к-ты. Производные сульфановых кислот с  $n = 2, 3, 4, \dots$  называются двух-, трех-, четырех-, ... серпистыми элементами, а в целом — полисульфидами. Известны сложные

сульфиды, к-рые можно рассматривать как продукты замещения водорода сульфановых кислот и тиокислот одновременно несколькими элементами с различными степенями окисления, напр.  $\text{Na}_3\text{AsS}_4$ ,  $\text{K}_3\text{SbS}_3$ ,  $\text{K}_2\text{S} \cdot 3\text{CdS}$  и  $\text{Cu}_2\text{S} \cdot 3\text{Ag}_2\text{S}$ . Сложные С. более стойки, чем простые, по отношению к воде, к-там, щелочам и термическому воздействию. В С. реализуются ионный, ковалентный и металлический типы хим. связи. У С. щелочных, щелочноземельных металлов и лантаноидов наиболее выражен ионный тип связи, у С. металлов побочных групп — ковалентный, у С. переходных металлов — металлический. Все многообразие кристаллических форм сложных С. охватывается в основном тремя типами решеток: халькопиритным (типа  $\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{III}}\text{S}_2$ ), шпильным (типа  $\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}\text{S}_4$ ) и солеподобным (типов  $\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}\text{S}_2$  и  $\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{II}}\text{S}_4$ ). Окраска С. — от бесцветной (или белой) до черной. Большинство С. плохо, часто практически нерастворимы в воде. К хорошо растворимым в воде относятся С. щелочных и щелочноземельных металлов, а также аммония. Некоторые нерастворимые в воде С. (напр., железа, марганца и цинка) растворимы в к-тах, а также, как С. меди, свинца и ртути, нерастворимы и в разведенных к-тах. Некоторые С. (олова, мышьяка, сурьмы) растворимы в сернистом аммонии. На различии окраски и растворимости С. основан систематический *качественный анализ* катионов металлов. С. алюминия, хрома и др. легко гидролизуют с выделением сероводорода, поэтому их нельзя получить из водных растворов. С. — сильные восстановители. Они легко окисляются в растворах и при нагревании в окислительной газовой среде. С., образованные элементами в высших степенях окисления ( $\text{SnS}_2$ ,  $\text{Sb}_2\text{S}_5$  и др.), термически устойчивы и разлагаются с выделением серы (напр.,  $\text{Sb}_2\text{S}_5 = \text{Sb}_2\text{S}_3 + 2\text{S}$ ). С. свойственны реакции межульфидного взаимодействия с образованием сложных соединений типа солей тиокислот (напр.,  $3\text{K}_2\text{S} + \text{As}_2\text{S}_3 = 2\text{K}_3\text{AsS}_3$ ), часто представ-

ляющих собой фазы переменного состава. При подкислении большинство из них разлагаются. Сульфиды s-металлов (щелочных, щелочноземельных), обладающие ионно-ковалентным типом хим. связи, при сплавлении с серой и при растворении серы в их водных растворах образуют полисульфиды. Так, известны полисульфиды натрия  $\text{Na}_4\text{S}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2$ ,  $\text{Na}_4\text{S}_5$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Na}_4\text{S}_7$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_4$ ,  $\text{Na}_4\text{S}_9$  и  $\text{Na}_2\text{S}_5$ . С. металлов второй группы периодической системы элементов — типичные пирокозонные полупроводники ( $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{IV}}$ ) с кристаллическими структурами *сфалерита* и *вюрцита*. После активации и соответствующей обработки они приобретают св-ва *люминофоров* или *фосфоров*. Сульфиды d-элементов, имеющие преим. ковалентно-металлический тип хим. связи, в зависимости от атомного соотношения серы и элемента проявляют обычные полупроводниковые св-ва, св-ва узкозонного полупроводника или типично металлические. Помимо фаз с нормальной стехиометрии ( $\text{M}_2\text{S}$ ,  $\text{MS}$ ,  $\text{M}_2\text{S}_3$ ,  $\text{MS}_2$ ,  $\text{MS}_3$ ), многие С. имеют области гомогенности. Некоторым d-металлам свойственно образование окисульфидов (типа  $\text{MS}$ ). Сульфиды f-металлов характеризуются ионно-ковалентно-металлическим типом связи и имеют либо полупроводниковые (тип  $\text{M}_2\text{S}_3$ ), либо металлические (тип  $\text{MS}$ ) св-ва. Такие С. обладают высокой хим. стойкостью по отношению к расплавам металлов и солей при высоких т-рах. Преимущ. ковалентный тип хим. связи свойственен сульфидам p-элементов. Эти С. — полупроводники со сложными слоистыми и каркасными структурами, химически они малостойки. Расплавы сульфидов s-, p- и d-металлов — типичные ионно-электронные (полифункциональные) проводники. Неорганические С. получают: обменными реакциями при действии  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  и других растворимых сульфидов на водные растворы солей и гидроокисей соответствующих элементов; при длительном взаимодействии сернистых соединений с солями или элементами, образующими менее растворимые сульфиды; синтезом из элементов; восстановлением сульфатов углем при высоких т-рах и др. С. — важная составляющая руд многих редких и

рассеянных металлов. В металлургии черных и тяжелых цветных металлов С. являются часто главной составляющей неокисленных руд, а также материалов металлургических переделов — штейнов (пикелевых, медных и др.), из к-рых выделяют соответствующие металлы. С. находят применение как *огнеупорные материалы* для тиглей и других изделий в прецизионной металлургии (сульфиды церия). В хим. пром-сти их используют как сырье для получения серной к-ты и ее солей (пирит и др.), как *катализаторы* (сульфиды молибдена, вольфрама, рения и др.), в органическом синтезе — в произ-ве красителей (сульфиды щелочных металлов), амида и эфира ортотитановой к-ты. С. находят применение в произ-ве *минеральных красок* (сульфиды цинка, бария и мышьяка), в пиротехнике, в спичечном, стекольном и резиновом произ-ве (сульфиды сурьмы). С. натрия, кальция и бария используют при обработке кож. Смесь полисульфидов и тиосульфата калия (серная печень) применяют в медицине. Дисульфиды молибдена и вольфрама служат основой высокоэффективных сухих смазок. С. металлов в виде *монокристаллов* и осажденных слоев используют как прозрачные контакты, фоточувствительные элементы, электролюминофоры, резисторы и термоэлектрические системы, являющиеся основой функциональных, растровых и координационно чувствительных фоторезисторов, фоторезистивных матриц для программируемых макетов сетей из нейроподобных элементов, фотоэлектр. анализаторов, фоторезисторов для экспонетрии, бесконтактных переключателей в «оптоэлектронных парах», световых индикаторов, преобразователей изображения, элементов оптоэлектронных, термоэлектр. и электролюминесцентных устройств и т. д.

Лит.: Абрикосов Н. Х. [и др.]. Полупроводниковые соединения, их получение и свойства. М., 1967; Чаус И. С., Шека И. А. Реакционная способность сульфидов. «Успехи химии», 1969, т. 38, № 5; Самсонов Г. В., Дроздова С. В. Сульфиды. М., 1972; Великанов А. А. Электроно-ионная проводимость неметаллических расплавов. В кн.: Ионные расплавы, в. 2. К., 1974; Великанов А. А. Электролиз сульфидных расплавов как метод переработки сырья в цветной металлургии. В кн.: Электро-

химия и расплавы. М., 1974; Реми Г. Курс неорганической химии, т. 1. Пер. с нем. М., 1972. А. А. Великанов.

**СУЛЬФИТЫ** — соли сернистой (сульфитной) кислоты  $\text{H}_2\text{SO}_3$ , известной только в водном растворе. Почти все С. — белые кристаллические порошки или бесцветные кристаллы. Различают С. средние (напр.,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{CaSO}_3$ ) и кислые —  $\text{NaHSO}_3$ ,  $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$  и др. Средние соли — С. щелочных металлов и аммония — хорошо растворимы в воде, С. двухвалентных металлов мало растворимы в ней, однако очень легко растворяются в водном растворе двуокиси  $\text{SO}_2$  с образованием кислых солей — гидросульфитов (неправильно наз. бисульфитами), к-рые могут быть только в растворе, за исключением выделенных в кристаллическом состоянии гидросульфитов натрия, калия, рубидия и цезия. При испарении растворов гидросульфитов двухвалентных металлов выпадают средние С. — безводные или кристаллогидраты с 0,5—6 молекулами воды. Безводные С. изоморфны (см. *Изоморфизм*) с карбонатами. Растворы С. щелочных металлов дают щелочную реакцию, растворы гидросульфитов — резко кислую и сильный запах двуокиси серы  $\text{SO}_2$ . С. очень реакционноспособны: служат восстановителями, легко окисляются до сульфатов, особенно в растворе и при наличии примесей солей тяжелых металлов. Добавка к раствору С. спиртов, полифенолов, производных парафенилендиамина замедляет процесс окисления. Безводный С. натрия  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  устойчив к окислению в твердом состоянии, тогда как кристаллогидрат  $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  легко окисляется при хранении. С. присоединяют серу с образованием тиосульфатов; при прокаливании диспропорционируют по схеме  $4\text{Na}_2\text{SO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{S} + 3\text{Na}_2\text{SO}_4$ , при нагревании в сухом состоянии с углем или активными металлами восстанавливаются до *сульфидов*. При действии избытка сернистого газа на С. щелочных металлов, суспендированные в их насыщенном растворе, образуются дисульфиты — соли несуществующей в свободном состоянии дисульфитной к-ты  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_5$  (наз. также просульфитами).

или — неправильно — метабисульфитами), белые мелкокристаллические порошки с запахом двуокиси серы, растворимые в воде. Сильные к-ты вытесняют двуокись серы из сульфитов. С. очень склонны к комплексообразованию, образуют продукты присоединения со мн. органическими соединениями, в частности с красителями. С. получают: действием сернистого газа на растворы или суспензии гидроокисей или карбонатов соответствующих металлов; взаимодействием активных металлов с водным раствором двуокиси серы; нейтрализацией растворов гидросульфитов или обменным разложением С. щелочных металлов с солями др. металлов в водном растворе. С. натрия получают также как побочный продукт при произ-ве фенола из бензола. С. находят широкое практическое применение. Так, С. натрия используют в фотографии и кинопромышленности как составную часть проявляющих и некоторых фиксирующих растворов, в произ-ве искусственных волокон, при флотации руд цветных металлов, в текстильной, кожевенной и др. отраслях пром-сти; гидросульфит  $\text{NaHSO}_3$  и дисульфит  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  — в текстильной пром-сти в качестве отбеливателей растительных и животных волокон и как консерванты пищевых продуктов; дисульфит калия  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$  — в фотографии и кинопромышленности как составную часть кислых фиксирующих растворов. С. аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$  применяют (в растворе) для поглощения двуокиси серы из отходящих газов различных произ-в; растворы гидросульфитов аммония  $\text{NH}_4\text{HSO}_3$  и кальция  $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$  — в целлюлозно-бумажной пром-сти.

Лит.: Позин М. Е. Технология минеральных солей, т. 1. Л., 1974; Реми Г. Курс неорганической химии, т. 1. Пер. с нем. М., 1972. В. Л. Павлов.

Разработан (1907) нем. ученым А. Вильмом. В СССР изготавливают С. марки Д16 (3,8—4,9% Си; 1,2—1,8% Mg; 0,3—0,9% Mn; 1,5% примесей; остальное — алюминий). Плотность С. в закаленном и естественно сост. состоянии  $2,78 \text{ г/см}^3$ , температурный коэфф. линейного расширения (в интервале т-р  $30\text{—}300^\circ \text{C}$ )  $24,8 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$ , коэфф. теплопроводности  $0,28 \text{ кал/см} \cdot \text{сек} \cdot \text{град}$ , модуль упругости  $7100 \text{ кгс/мм}^2$ , предел прочности на растяжение  $45 \text{ кгс/мм}^2$ , относительное удлинение 17%,  $\text{HB} = 105$ . С. выплавляют в агрегатах, применяемых для плавки легких металлов и сплавов. Т-ра литья слитков  $690\text{—}710^\circ \text{C}$ , горячая прокатка при т-ре  $410\text{—}450^\circ \text{C}$ . Сплав подвергают не только отжигу и закалке, но и старению (см. Старение металлов), в результате чего его мех. прочность значительно возрастает по сравнению с прочностью закаленного дуралюмина. Отжиг ведут при т-ре  $360\text{—}370^\circ \text{C}$ , закалку — при т-ре  $495\text{—}503^\circ \text{C}$ , искусственное старение — при т-ре  $145\text{—}155^\circ \text{C}$ . Вследствие пониженной коррозионной стойкости С. изготавливают в виде листов и лент, лакированных чистым алюминием (см. Лакирование). Применяют С. в авиационном строительстве, ракетной технике. Хим. состав С. регламентирует ГОСТ 4784—74.

Лит.: Колобнев И. Ф. Термическая обработка алюминиевых сплавов, М., 1966; Алюминиевые сплавы. Применение алюминиевых сплавов. Справочное руководство, М., 1973. А. П. Крылов.

СУПЕРИНВАР (от лат. super — сверх и инвар) — железоникелькобальтовый сплав с очень низким температурным коэфф. линейного расширения, мало изменяющимся до температуры  $100^\circ \text{C}$ ; разновидность инвара. Разработан (1931) в Японии. В СССР изготавливают сплав марок 32НКД и

#### Химический состав суперинваров

Марка сплава	Содержание элементов, %							
	Fe	Ni	Co	C	Si	Mn	Cr	Cu
32НКД	Основа	31,5—33	3,2—4,2	<0,05	<0,2	<0,4	—	0,6—0,8
32НК-ВИ	»	31,5—33	3,2—4,2	<0,03	<0,3	<0,4	0,1	—



32НК-ВИ (табл.). Температурный коэфф. линейного расширения сплава ( $\leq 10^{-6}$  град $^{-1}$ ) зависит от режима термической обработки, содержания технологических добавок и примесей. Оптимальная термическая обработка включает *закалку* в воде с т-ры  $860 \pm 10^\circ \text{C}$  (выдержка 30 мин), низкий *отпуск* при т-ре  $315-10^\circ \text{C}$  (в течение 1 ч) и старение при т-ре  $95^\circ \text{C}$  (в течение 48 ч). При оптимальном содержании никеля, кобальта и минимуме примесей температурный коэфф. линейного расширения можно снизить до  $10^{-7}$  град $^{-1}$ . Свойства сплавов обеих марок отличаются незначительно. Плотность их  $8,1 \text{ г/см}^3$ ; электрическое сопротивление  $0,78 \text{ ом} \cdot \text{мм}^2/\text{м}$ ; остаточная индукция  $5300 \text{ гс}$ ; индукция в поле  $8 \text{ э} = 10\,600 \text{ гс}$ ; коэрцитивная сила  $0,16 \text{ в}$ ; модуль упругости  $14\,000 \text{ кгс/мм}^2$ ; предел прочности на растяжение  $45 \text{ кгс/мм}^2$ . Полуфабрикаты из сплава марки 32НКД изготавливают в виде прутков диаметром  $8-200$  и длиной  $500-6000 \text{ мм}$ , из сплава марки 32НК-ВИ — в виде прутков диаметром  $25,35$  и  $55 \text{ мм}$  и штанг  $60 \times 60 \text{ мм}$  длиной  $500-3000 \text{ мм}$ . Сплав марки 32НКД применяют для изготовления маятников точных часов, базисных мерных приборов, нивелирных реек, деталей измерительных приборов и как пассивную составляющую *термобиметаллических материалов*. Сплав марки 32НК-ВИ, сохраняющий высокую стабильность размеров с течением времени, предназначен для изготовления изделий с полированной поверхностью, в частности штриховых мер длины. Хим. состав сплава марки 32НКД регламентирует ГОСТ 10994-64, сплава марки 32НК-ВИ — ТУ 328-70.

Лит.: Прецизионные сплавы. Справочник. М., 1974; Бозорт Р. Ферромагнетизм. Пер. с англ. М., 1956. А. И. Захаров.

**СУПЕРМАЛЛОЙ** [от лат. *super* (верх) и *malloy* (от пермаллой)] — магнитно-мягкий прецизионный сплав на никелевой основе. Отличается от пермаллой более высокой магнитной проницаемостью, к-рой добиваются особым способом выплавки и термообработки, в процессе которых микроструктура сплава ориентируется определенным образом, создающим условия для образования направленных микромагн. цепей. Так, сплав, содержащий

79% Ni и 4% Cu (остальное — железо), после выплавки и термообработки обладает магн. проницаемостью до  $1 \text{ млн. гс/э}$ . Полуфабрикаты из С. изготавливают в виде лент, проволоки и прутков. С. применяют для изготовления магнитопроводов радиоэлектронной аппаратуры.

Лит.: Прецизионные сплавы. Справочник. М., 1974; Хвойка И. Цветные металлы и их сплавы. Пер. с чеш. М., 1973.

А. П. Крылов.

**СУРИК** (от греч. *Σύριος* — сирийский) — минеральная краска, представляющая собой смешанный окисел свинца или окись железа с небольшим количеством глинистых веществ и кварца. Различают С. железный, относящийся к природным краскам, и С. свинцовый, к-рый относится к краскам синтетическим. С. ж е л е з н ы й — смесь окиси железа (75—95%) с небольшим количеством глинистых веществ и кварца. Цвет — темный вишнево-красный, в некоторых сортах — яркий желтовато-красный. Отличается высокой светостойкостью, устойчивостью в щелочах и слабых к-тах, *коррозионной стойкостью*, высокой интенсивностью (способностью придавать свой цвет смесям красок). Плотность его  $3,6-4,4 \text{ г/см}^3$ , маслосмкость (количество масла, необходимое для получения красочной пасты)  $14-21$ , укрывистость (кроющая способность)  $10-20 \text{ г/м}^2$ , пылинная масса  $1500-1800 \text{ г/л}$ . Железные С. получают размолом железных руд, богатых окисью железа, гл. обр. красных железняков и болотных руд. Так, из гематитовых руд высокой чистоты получают персидскую красную краску, содержащую около 75%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , и испанскую красную краску, в к-рой содержится около 80%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . С. с в и н ц о в ы й — смешанный окисел свинца  $2\text{PbO} \cdot \text{PbO}_2$ . Цвет — от светло-оранжевого до пурпурно-красного, под действием солнечного света и сернистых газов быстро становится серым. Отличается атмосферостойкостью, высокой коррозионной стойкостью, устойчивостью в щелочах. Плотность около  $9 \text{ г/см}^3$ , маслосмкость  $5-9$ , укрывистость хорошая. Реагирует со свободными к-тами связующего, что обуславливает загустевание грунта.

Свинцовый С. получают окислением свинцового глета кислородом воздуха при  $t$ -ре  $450\text{--}500^\circ\text{C}$  и давлении  $1\text{--}30$  атм или окислением паров свинца, образующихся в электрической дуге, кислородом либо воздухом, обогащенным кислородом. Разновидностью свинцового является С. оранжевый, состав которого близок к теоретической формуле  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ . Оттенок его светлее, чем С. свинцового, у него более тонкая структура, плотность около  $7 \text{ г/см}^3$ . С. оранжевый получают прокаливанием основной углекислой соли свинца  $\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$  (свинцовых белил). С. железный используют гл. обр. в качестве антикоррозионного покрытия стальных изделий, С. свинцовый — в качестве грунтовочного покрытия, в аккумуляторах, керамике (глазури), радиотехнической пром-сти, С. оранжевый — в лакокрасочных покрытиях и печатных красках. На С. железный действует ГОСТ 8135—62, на С. свинцовый — ГОСТ 19151—73.

Лит.: Якубович С. В. Испытания лакокрасочных материалов и покрытий. М.—Л., 1952; Беленький Е. Ф., Рискин И. В. Химия и технология пигментов. Л., 1974; Шампетье Г., Рабатэ Г. Химия лаков, красок и пигментов, т. 2. Пер. с франц. М., 1962. Е. Н. Сидоров.

**СУРЬМА** (Stibium), Sb — элемент V группы периодической системы элементов; ат. н. 51, ат. м. 121,75. Серебристо-серый с большой отражательной способностью металл. В соединениях проявляет степени окисления — 3, + 3 и + 5. Природная С. состоит из стабильных изотопов  $^{121}\text{Sb}$  (57,25%) и  $^{123}\text{Sb}$  (42,75%). Известно более 20 ее радиоактивных изотопов с атомной массой от 112 до 135. Наиболее важны изотопы  $^{122}\text{Sb}$ ,  $^{124}\text{Sb}$  и  $^{125}\text{Sb}$  с периодами полураспада соответственно 2,8 дня, 60,9 дня и 2 года. Металлическая С. известна с глубокой древности: за 3 тыс. лет до н. э. в Вавилоне из нее делали сосуды. С. — относительно редкий элемент; содержание в земной коре  $5 \cdot 10^{-5}\%$ , в каменных метеоритах  $1 \cdot 10^{-5}\%$ . В природе известно свыше 100 минералов, в к-рые входит сурьма. Наиболее распространен и ценен в пром. отношении сурьмяный блеск, или антимонит

(стибнит)  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ . Сульфидно-окисленные и окисленные минералы имеют меньшее значение. В состав окисленных руд входят: кермезит  $\text{Sb}_2\text{S}_2\text{O}$ ; сепармонит и валентинит  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ; сервантит  $\text{Sb}_2\text{O}_4$ ; стибиконит  $\text{Sb}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; фольгерит  $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  и стибнанит  $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . С. входит в состав комплексных сульфидных минералов, напр. пираргирита  $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ . Металлическая С. образует желтую черную и серую аллотропные модификации. Устойчива лишь серая кристаллическая сурьма. Плотность С. ( $t$ -ра  $20^\circ\text{C}$ )  $6,69 \text{ г/см}^3$ , при плавлении уменьшается на 1,4%;  $t_{\text{пл}} 630,5^\circ\text{C}$ ;  $t_{\text{кип}} 1635^\circ\text{C}$ . Теплота плавления  $4,77 \text{ ккал/г-атом}$ ; теплота испарения  $46,67 \text{ ккал/г-атом}$ . С. растворяется в «царской водке», а также в концентрированных горячих серной и азотной к-тах. Растворы щелочей при наличии кислорода медленно разъедают ее. При красном калении С. разлагает водяные пары. Температурный коэфф. линейного расширения ( $t$ -ра  $0\text{--}100^\circ\text{C}$ )  $10,8 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$ ; коэфф. теплопроводности С. (99,99%) ( $\text{кал/см} \cdot \text{сек} \cdot \text{град}$ ): 0,054 ( $t$ -ра  $\text{—}100^\circ\text{C}$ ), 0,045 ( $t$ -ра  $0^\circ\text{C}$ ) и 0,055 ( $t$ -ра  $600^\circ\text{C}$ ); удельная теплоемкость ( $\text{кал/г} \cdot \text{град}$ ): 0,0453 ( $t$ -ра  $0\text{--}630,5^\circ\text{C}$ ) и 0,0588 ( $t$ -ра  $630,5\text{--}1000^\circ\text{C}$ ); удельное электрическое сопротивление  $\rho \cdot 10^4, \text{ом} \cdot \text{см}$ : 0,08 ( $t$ -ра  $195^\circ\text{C}$ ) и 0,39 ( $t$ -ра  $0^\circ\text{C}$ ). У твердой С. термоэдс положительна. Плавление сопровождается изменением знака термоэдс. С. диамагнитна. Уд. магнитная восприимчивость С. (99,96%) ( $\chi_m \cdot 10^6, \text{см}^3/\text{г}$ ): — 1,1 ( $t$ -ра —  $188^\circ\text{C}$ ), — 0,85 ( $t$ -ра —  $78^\circ\text{C}$ ), — 0,81 ( $t$ -ра  $20^\circ\text{C}$ ) и — 0,75 ( $t$ -ра  $406^\circ\text{C}$ ). Сечение захвата тепловых нейтронов  $5,7 \text{ барн/атом}$ . Предел прочности на растяж. ( $t$ -ра  $20^\circ\text{C}$ )  $0,5\text{--}1,0 \text{ кгс/мм}^2$ ; модуль норм. упругости ( $\text{кгс/мм}^2$ ): 5802 ( $t$ -ра —  $187^\circ\text{C}$ ), 5598 ( $t$ -ра  $20^\circ\text{C}$ ), 4701 ( $t$ -ра  $400^\circ\text{C}$ ) и 3273 ( $t$ -ра  $600^\circ\text{C}$ ); модуль сдвига 2000  $\text{кгс/мм}^2$ ;  $HV = 30$ ; твердость по Моосу 3,0. Вязкость ( $\eta$ ): 0,15 ( $t$ -ра  $650^\circ\text{C}$ ) и 0,0082 ( $t$ -ра  $1100^\circ\text{C}$ ). На воздухе при обычных условиях С. не изменяется; при нагревании сгорает с образованием окислов. Известны окислы  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_4$  и  $\text{Sb}_2\text{O}_5$ . Трехокись сурьмы  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  — твердое вещество белого цвета, амфотерный

окисел с прим. проявлением основных св-в. Пятиокись сурьмы  $Sb_2O_5$  — желтоватый порошок, обладающий кислотными св-вами. Четырехокись сурьмы  $Sb_2O_4$  — устойчивое соединение, в к-ром С. находится в трех- и пентавалентном состоянии. Известны соли сурьмянистой  $HSbO_2$ , сурьмяной  $HSbO_3$  и надсурьмяной  $HSbO_4$  к-т — антимониты, антимонаты и надантимонаты, к-рые, как правило, малорастворимы в воде. Тиосоли С. — тимоантимониты и тимоантимонаты (напр.,  $NaSbS_2$  и  $NaSbS_3$ ) — используют в сурьмяном произ-ве. С. энергично взаимодействует с галогенами, образуя устойчивые соединения типа  $Sb\Gamma_3$  (где  $\Gamma$  — фтор, хлор, бром, йод) и  $Sb\Gamma_5$  (где  $\Gamma$  — фтор, хлор). Для фторидов и хлоридов С. характерны реакции комплексообразования. Сплавлением С. с серой, селеном и теллуром могут быть получены халькогениды типа  $Sb_2X_3$ . Эти соединения, а также неустойчивую при нагревании пентасернистую сурьму  $Sb_2S_5$  можно получить осаждением из водных растворов. С мышьяком и фосфором С. соединяется при сплавлении. Азот и водород в С. не растворяются вплоть до т-ры  $800^\circ C$ . Хим. соединений с азотом С. не образует. С большинством металлов С. образует *антимониды*. Действием на них разбавленных к-т может быть получен сурьмянистый водород (стибин) — бесцветный, очень ядовитый, с запахом тухлых яиц газ, являющийся сильным восстановителем; при нагревании легко разлагается на элементы, сгорает на воздухе с образованием воды и окиси С. Сурьмяные руды резко отличаются друг от друга как по содержанию металла (1—60% Sb), так и по форме находящейся в них сурьмы, чем объясняется разнообразие методов предварительной обработки руд: обогащение (ручная сортировка, гравитация, флотация) и металлургические переделы (зайгерование, дистилляционный обжиг, обжиг «намертво»). Прогрессивными технологическими процессами являются обжиг в «кипящем слое», обжиг во вращающихся печах и циклонная плавка. В результате этих процессов получают как товарные продукты (крудум, трехокись сурьмы), так и пром. продукты, идущие на получение металлической С. и ее

соединений. В зависимости от характера и хим. состава сырья металлическую С. получают пиро- или гидрометаллургическим методом. По гидрометаллургическому методу для получения черновой С. из сульфидных концентратов применяют осадительную плавку:  $Sb_2S_3 + 3Fe \rightleftharpoons 2Sb + 3FeS$ . Процесс ведут при т-ре  $1100—1150^\circ C$ . Осадителем служит железо в виде чугуна или стальной стружки. Окисленные концентраты подвергают восстановительной плавке (т-ра  $800—1000^\circ C$ ), заключающейся в восстановлении окислов сурьмы углеродом (древесным или каменным углем, коксом). В качестве флюсующих добавок используют соду и сульфат натрия. Процессы ведут в отражательных (т-ра  $1100—1150^\circ C$ ), коротких вращающихся (т-ра  $1300—1400^\circ C$ ), шахтных (т-ра  $1300—1500^\circ C$ ) или электрических (т-ра  $1500^\circ C$ ) печах. Гидрометаллургическим методом перерабатывают различные пром. продукты, чисто сурьмяные, а также комплексные концентраты. Этот метод заключается в выщелачивании сурьмяных соединений растворами гидроокиси и сульфида натрия с последующим электролитическим выделением С. из сульфидно-щелочных растворов. Полученный черновой металл подвергают рафинированию огнем, мокрым или электролитическим (из растворов, из расплавов) методом. С. особой чистоты получают многократной возгонкой в вакууме, хим. способами или зонной плавкой в среде инертного газа. Металлическую С. выпускают различной чистоты —  $Su2$ ,  $Su1$ ,  $Su0$ ,  $Su00$ ,  $Su000$  и  $Su$ -экстра. Сумма примесей в  $Su$ -экстра не более  $1 \cdot 10^{-3}\%$ . Предельно допустимая концентрация сурьмяной пыли в производственных помещениях  $0,5 \text{ мг/м}^3$ . Металлическую С. применяют в произ-ве *припоев*, *типографских сплавов*, кабельных покрытий, антифрикционных сплавов, аккумуляторных пластин, пудлового металла и т. д. Соединения С. используют в произ-ве оптических стекол и керамики, в органическом синтезе и произ-ве пластмасс, в фармацевтической, текстильной, резиновой, лакокрасочной, спи-

чечной и др. отраслях промышленности, в протехнике. Широко используют соединения С. в полупроводниковой технике. Антимониды алюминия, галлия и индия применяют для создания датчиков, преобразующих неэлектрические величины в электрические; в счетно-решающих устройствах, в качестве фильтров и регистраторов инфракрасного излучения, в микроэлектронных приборах. В космических солнечных батареях используют полупроводниковые св-ва антимонида алюминия. Халькогениды С. и твердые растворы на их основе применяют в термогенераторах и термоэлектрических холодильниках, термостатирующих устройствах полупроводниковой аппаратуры, в устройствах для глубокого охлаждения, для преобразования солнечной энергии в электрическую и т. д. С. служит электролитической добавкой в производстве полупроводникового германия. Радиоактивный изотоп  $^{124}\text{Sb}$  используют в источниках гамма-излучения и излучения нейтронов, а изотоп  $^{125}\text{Sb}$  — в качестве меченых атомов (см. *Меченые атомы метод* в исследовании материалов). См. также *Сурьмусодержащие сплавы*.

*Лит.:* С а ж и н Н. П. *Металлургия сурьмы*. В кн.: *Справочник металлурга по цветным металлам*, т. 2. М., 1947; Ш и я н о в А. Г. *Производство сурьмы*. М., 1961; Физико-химические свойства элементов. *Справочник*, К., 1965; *Основы металлургии*, т. 5. М., 1968. О. Н. Мустаца.

**СУРЬМУСОДЕРЖАЩИЕ СПЛАВЫ** — сплавы, в состав к-рых входит *сурьма*. Сурьма является составной частью сплавов на основе свинца, олова, висмута и др. К С. с. на основе свинца и олова относятся подшипниковые и типографские сплавы. Со свинцом сурьма образует *эвтектику*, содержащую 11,1% Sb и плавящуюся при  $t_{\text{ре}} 252^\circ\text{C}$ . Добавка сурьмы (~1%) к свинцу повышает твердость. Твердый свинец используют в хим. машиностроении, для изготовления оболочек кабелей, электродов и пластин аккумуляторов и др. Добавка сурьмы (до 0,3%) к олову способствует предотвращению «слыняной чумы», повышает твердость, однако увеличение ее содержания в *олова сплавах* приводит к охрупчиванию. С. с. на основе свинца и олова

относительно мягки, хорошо поддаются мех. обработке. Подшипниковые С. с. характеризуются достаточной твердостью, высоким сопротивлением истиранию, *коррозионной стойкостью*. Наибольшее распространение среди них получили баббиты, применяемые гл. обр. в станко- и машиностроении (см. также *Баббит*). Наличие сурьмы в *типографских сплавах* способствует повышению твердости, ударной стойкости, *износостойкости* и хорошему заполнению литейных форм при изготовлении шрифтов, поскольку она при затвердевании расширяется. Сурьма (1,8—3,25%) входит в состав сплавов олова, применяемых для изготовления фольги. С висмутом сурьма образует непрерывный ряд *твердых растворов*. Сплав висмута (88%) с сурьмой (12%) отличается уникальными магн. св-вами. Так, в магн. поле он обнаруживает аномальный эффект сопротивления. Этот сплав применяют для изготовления быстродействующих усилителей и выключателей. С. с. изготавливают в виде чушек, пластин, электродов, фольги, дроби и др. Сурьму используют в качестве легирующей (т. н. донорной) добавки при изготовлении полупроводниковых элементов с определенным типом проводимости. Она, напр., улучшает полупроводниковые св-ва германия. С некоторыми металлами сурьма образует интерметаллические соединения. Интерметаллиды сурьмы с индием, галлием и алюминием также обладают полупроводниковыми св-вами. Антимонид индия InSb используют в датчиках Холла, в счетно-решающих устройствах, в качестве фильтров и регистраторов инфракрасного излучения. Антимониды галлия GaSb и алюминия AlSb применяют при создании высокочастотных диодов и триодов. Антимонид алюминия характеризуется значительной шириной запрещенной зоны, вследствие чего находит применение в солнечных батареях. Теллурид сурьмы  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  — один из важнейших материалов, используемых в термоэлектрических генераторах. В солнечных термогенераторах в качестве термоэлемента применяют соединение состава  $\text{SbBiTe}_3$ . Термоэлементы используют в контрольно-измерительной технике и электронике для

поддержания необходимой т-ры в различных устройствах, они дают энергию искусственным спутникам Земли, навигационно-метеорологическим установкам, устройствам катодной защиты магистральных трубопроводов.

Лит.: Шиянов А. Г. Производство сурьмы. М., 1961; Хаисен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов, т.1—2. Пер. с англ. М., 1962.

О. Г. Зарубицкий.

**СУРЬЯНИСТАЯ БРОНЗА** — бронза, осн. легирующим элементом которой является сурьма. Относится к литейным бронзам. В СССР изготавливают С. б. четырех марок (табл. 1, 2). Структура С. б. — двухфазная. Альфа-фаза С. б., богатая медью, являющаяся твердым раствором меди, сурьмы и никеля. Бета-фаза состоит из металлического соединения  $Cu_2Sb$ , к-рое играет роль твердой составляющей. С. б. мало окисляется при литье. Отличается хорошими антифрикционными (из-за наличия двух фаз различной твердости) и мех. св-вами. Антифрикционные св-ва улучшает свинец. Добавки никеля, цинка и фосфора улучшают мех. св-ва и коррозионную стойкость. С. б. выплавляют в индукционных печах, в печах типа АЯКС, ДМК и др. Во избежание образования в отливке газовых раковин и трещин плавку ведут в слабоокислительной среде, используя предварительно прокаленные шихтовые материалы. С. б. применяют вместо оловянистой бронзы для изготовления подшипников, червяч-

ных колес, шестерен и других трущихся деталей.

Лит.: Буталов В. А. Заменители дефицитных металлов и сплавов. М. — Л., 1955; Мальцев М. В. Металлография промышленных цветных металлов и сплавов. М., 1970; Смирягин А. П., Смирягина Н. А., Велова А. В. Промышленные цветные металлы и сплавы. М., 1974.

В. В. Казарцев.

**СФАЛЕРИТ** (от греч. σφαλερός — обманчивый),  $ZnS$  — минерал класса сульфидов. Разности: к лей о ф а н — светлоокрашенный или бесцветный сфалерит с незначительным количеством примесей; м а р м а т и т (железистый сфалерит) — черный железосодержащий сфалерит; п р и ш и б р а м и т — сфалерит, обогащенный (до 5%) кадмием; б р у н к и т — скрытокристаллический землистый сфалерит белого цвета. Хим. состав (%):  $Zn$  — 67,1;  $S$  — 32,9. Примеси: железо (до 26%), кадмий (до 5%), марганец (до 5,8%), таллий (до 1%), ртуть (до 1%), галлий, германий (до 0,1%), индий (до 0,4%), а также кобальт, никель, медь, олово, мышьяк, висмут, свинец, серебро, селен и другие элементы.

Содержание примесей зависит от условий формирования сфалерита. Кадмий и галлий характерны для средне- и низкотемпературных образований, железо, марганец и индий — для высокотемпературных, таллий — для телетермальных колломорфных

Таблица 1. Химический состав сурьмянистых бронз

Марка бронзы	Содержание элементов, %					
	Cu	Sb	Ni	P	Pb	Sn
BrCuH6-2	Основа	6	2	—	—	—
BrCuФ6-1	»	6	—	1	—	—
BrCuСФ6-12-0,3	»	6	—	0,3	12	—
BrCuHЦСФ3,5-3,5-3,5-20-0,2	»	3,5	3,5	0,2	20	3,5

Таблица 2. Свойства сурьмянистых бронз

Марка бронзы	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$E$ , кгс/мм <sup>2</sup>	$\sigma_B$ , кгс/мм <sup>2</sup>	$\delta$ , %	НВ
BrCuH6-2	8,7	9500	26	6	82
BrCuФ6-1	8,5	9500	22	5	80
BrCuСФ6-12-0,3	8,0	8000	15	2	60
BrCuHЦСФ3,5-3,5-3,5-20-0,2	9,1	7500	17	2	65

поддержания необходимой т-ры в различных устройствах, они дают энергию искусственным спутникам Земли, навигационно-метеорологическим установкам, устройствам катодной защиты магистральных трубопроводов.

Лит.: Шиянов А. Г. Производство сурьмы. М., 1961; Хаисен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов, т.1—2. Пер. с англ. М., 1962.

О. Г. Зарубицкий.

**СУРЬЯНИСТАЯ БРОНЗА** — бронза, осн. легирующим элементом которой является сурьма. Относится к литейным бронзам. В СССР изготавливают С. б. четырех марок (табл. 1, 2). Структура С. б. — двухфазная. Альфа-фаза С. б., богатая медью, являющаяся твердым раствором меди, сурьмы и никеля. Бета-фаза состоит из металлического соединения  $Cu_2Sb$ , к-рое играет роль твердой составляющей. С. б. мало окисляется при литье. Отличается хорошими антифрикционными (из-за наличия двух фаз различной твердости) и мех. св-вами. Антифрикционные св-ва улучшает свинец. Добавки никеля, цинка и фосфора улучшают мех. св-ва и коррозионную стойкость. С. б. выплавляют в индукционных печах, в печах типа АЯКС, ДМК и др. Во избежание образования в отливке газовых раковин и трещин плавку ведут в слабоокислительной среде, используя предварительно прокаленные шихтовые материалы. С. б. применяют вместо оловянистой бронзы для изготовления подшипников, червяч-

ных колес, шестерен и других трущихся деталей.

Лит.: Буталов В. А. Заменители дефицитных металлов и сплавов. М. — Л., 1955; Мальцев М. В. Металлография промышленных цветных металлов и сплавов. М., 1970; Смирягин А. П., Смирягина Н. А., Велова А. В. Промышленные цветные металлы и сплавы. М., 1974.

В. В. Казарцев.

**СФАЛЕРИТ** (от греч. σφαλερός — обманчивый),  $ZnS$  — минерал класса сульфидов. Разности: к лей о ф а н — светлоокрашенный или бесцветный сфалерит с незначительным количеством примесей; м а р м а т и т (железистый сфалерит) — черный железосодержащий сфалерит; п р и ш и б р а м и т — сфалерит, обогащенный (до 5%) кадмием; б р у н к и т — скрытокристаллический землистый сфалерит белого цвета. Хим. состав (%):  $Zn$  — 67,1;  $S$  — 32,9. Примеси: железо (до 26%), кадмий (до 5%), марганец (до 5,8%), таллий (до 1%), ртуть (до 1%), галлий, германий (до 0,1%), индий (до 0,4%), а также кобальт, никель, медь, олово, мышьяк, висмут, свинец, серебро, селен и другие элементы.

Содержание примесей зависит от условий формирования сфалерита. Кадмий и галлий характерны для средне- и низкотемпературных образований, железо, марганец и индий — для высокотемпературных, таллий — для телетермальных колломорфных

Т а б л и ц а 1. Химический состав сурьмянистых бронз

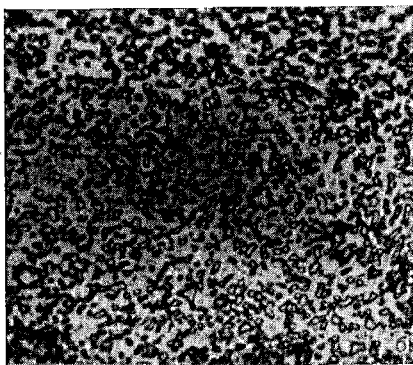
Марка бронзы	Содержание элементов, %					
	Cu	Sb	Ni	P	Pb	Sn
BrCuH6-2	Основа	6	2	—	—	—
BrCuФ6-1	»	6	—	1	—	—
BrCuСФ6-12-0,3	»	6	—	0,3	12	—
BrCuHЦСФ3,5-3,5-3,5-20-0,2	»	3,5	3,5	0,2	20	3,5

Т а б л и ц а 2. Свойства сурьмянистых бронз

Марка бронзы	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$E$ , кгс/мм <sup>2</sup>	$\sigma_B$ , кгс/мм <sup>2</sup>	$\delta$ , %	НВ
BrCuH6-2	8,7	9500	26	6	82
BrCuФ6-1	8,5	9500	22	5	80
BrCuСФ6-12-0,3	8,0	8000	15	2	60
BrCuHЦСФ3,5-3,5-3,5-20-0,2	9,1	7500	17	2	65

малына, если образуются не сферические, а ограниченные кристаллы (полиэдры). Из одного кристалла равноосной формы может образоваться один или несколько кристаллов (равноосный кристалл делится на части). Делению кристалла способствуют дефекты атомно-кристаллического строения, в частности *границы зерен* и *субзерен*, скопления *дислокаций*. С. кристаллов избыточной фазы может происходить и в процессе ее выделения из пересыщенного раствора. Равновесная форма кристаллов избыточной фазы нередко отличается от равноосной, вследствие чего С. не всегда приводит к образованию кристаллов избыточной фазы в виде сфероида. Так, равновесные кристаллы на стыке трех зерен могут быть треугольной формы с плоскими или вогнутыми гранями, на границе двух зерен — обычно эллипсообразной. С.

Микроструктура стали марки У8: а — до сфероидизации (пластинчатый перлит); б — после сфероидизации (зернистый перлит),  $\times 900$ .



используют при термической обработке сплавов. Особенно важна С. пластинчатых карбидов в углеродистых сталях и легированных инструментальных сталях, в конструкционных сталях, используемых для холодной высадки и штампования, в подшипниковых сталях и др. Сфероидизирующая обработка стали приводит к превращению пластинчатого перлита в зернистый (рис.), что способствует значительному уменьшению твердости, повышению пластичности, улучшению обрабатываемости резанием и давлением. С. используют также для подготовки структуры стали к окончательной термической обработке. Такая предварительная обработка наз. сфероидизирующим отжигом. С. карбидов при таком отжиге длится обычно долго (при т-ре несколько ниже т-ры нижней критической точки  $A_1$  полная С. перлита эвтектоидной стали марки У8 заканчивается припл. за 100 ч). Изменяя температурно-временные параметры, продолжительность сфероидизирующего отжига сокращают до 10—16 ч. Чтобы радикально ускорить С., сплавы предварительно подвергают холодному пластическому деформированию или *закалке*. Если сплавы подвергают пластическому деформированию при т-ре С., то кристаллы избыточной фазы изменяют свою форму за время этого деформирования (динамическая сфероидизация). Лит.: Бунин К. П., Малиночка Я. Н., Таран Ю. Н. Основы металлографии чугуна. М., 1969; Стародубов К. Ф., Долженков И. Е., Лоцманова И. Н. О механизме динамической сфероидизации цемента. «Известия АН СССР. Металлы», 1971, № 6; Стародубов К. Ф., Долженков И. Е., Лоцманова И. Н. Сфероидизация цемента стали путем пластической деформации при субкритических температурах. «Металлофизика», 1971, в. 36.

И. Е. Долженков.

**СХВАТЫВАНИЕ** — 1) Схваты-  
вание вяжущих матери-  
алов — переход подвижной суспензии, состоящей из цемента и жидкости затворения, в твердую структуру. Характеризуется началом и концом процесса (табл. с. 490). Под началом схватывания понимается время, прошедшее с момента смешивания цемента с жидкостью затворения до

такого состояния, при котором система начинает терять подвижность, оставаясь пластичной и способной к деформированию без растрескивания. Конец схватывания — время, прошедшее с момента затворения до такого состояния системы, когда она превращается в твердое тело. Начало и конец схватывания определяют на цементном тесте т. н. нормальной густоты, устанавливаемой погружением в него стержня диаметром 10 мм под нагрузкой 290 г на приборе Вика. Тесто считается нормальным, если стержень не доходит 5—7 мм до нижней границы слоя теста при общей его толщине  $40 \pm 5$  мм. Погружая в это тесто (толщина его слоя  $40 \pm 5$  мм) под такой же нагрузкой иглу Вика (стальной стержень диаметром  $1,1 \pm 0,04$  мм), устанавливают начало и конец схватывания. Началом схватывания считается время с момента затвердения теста до состояния, при котором игла не доходит до границы слоя теста на 1—2 мм, а концом схватывания — время от начала твердения до момента, когда игла будет опускаться в тесто на глубину не более 1 мм. Применяют также различные приборы с автоматической записью сроков схватывания, если установленные с их помощью значения совпадают в преде-

лах погрешности опыта с гостро-  
вавшими значениями, полученными  
на приборе Вика. При использова-  
нии цемента большое значение, кроме  
начала и конца, имеет скорость схва-  
тывания. Если цемент схватывается  
слишком быстро, то изготовленные из  
него бетоны или растворы необхо-  
димо срочно транспортировать и  
укладывать, что не всегда возможно.  
Иногда большая скорость схватыва-  
ния крайне необходима (напр., для

#### Начало и конец схватывания вяжущих материалов

Материал	Схватывание	
	Начало	Конец
Гипс строительный	4 мин	6—30 мин
Портландцемент всех марок, шлакопортландцемент	45 мин	12 ч
Цемент глиноземистый	30 мин	12 ч

фосфатных цементах, используемых в процессе шлифования зубов).  
2) Схватывание металлов — образование металлических связей между поверхностями соединяемых металлов в твердом состоянии.

Лит.: Юнг В. Н. [и др.]. Технология вяжущих веществ. М., 1952; Вяжущие материалы, заполнители для бетонов и нерудные материалы. М., 1973.

С. Г. Тресвятский.

## Т

**ТАЙНИОЛИТ** (от греч. *ταῖνια* — лента, полоска и *λίθος* — камень),  $\text{KLiMg}_2\text{F}_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}]$  — минерал класса силикатов. Хим. состав (Т. месторождения Нарсарсуак, Гренландия) (%):  $\text{K}_2\text{O}$  — 11,05;  $\text{Li}_2\text{O}$  — 3,80;  $\text{MgO}$  — 19,10;  $\text{SiO}_2$  — 52,20; F — 8,70. Примеси: алюминий, железо, натрий, марганец и др. Структура слоистая, сингония моноклиновая, вид симметрии призматический. Образует чешуйчатые массы, иногда кристаллы

псевдогексагонального облика. Тройники прорастания по сплюсному закону. Спайность по (001) совершенная (см. Спайность минералов). Плотность 2,82—2,86 г/см<sup>3</sup>. Твердость 3,0—3,5. Бесцветный, серый (см. Цвет минералов). Двухосный, отрицательный;  $2V \sim 0^\circ$ . Показатели преломления:  $n_g \approx n_m = 1,553$ ;  $n_p = 1,522$ ;  $n_g - n_p = 0,031$ . Сиптезпрован пироженным способом из



спес окислов и фторидов. Редкий. Встречается в щелочных пегматитах, где замещается полилитнионитом, в метасоматитах сиенитового состава, в пустотах выпелащивания с флюоритом и рабдофанитом. Декоративный материал. См. также *Слюды*.

*Лит.:* Еременко Г. К., Вальтер А. А. Об аксессуарном тайниолите из щелочных метасоматитов Приазовья. «Записки Всесоюзного минералогического общества», 1963, в. 5. В. Е. Теплюкин.

**ТАЛЛИЙ** (Thallium; от греч. *θαλλός* — побег, молодая ветка), Tl — хим. элемент III группы *периодической системы элементов*; ат. н. 81, ат. м. 204,37. Серебристо-белый мягкий металл с голубоватым оттенком. В соединениях проявляет степени окисления +1 и +3. Природный Т. состоит из стойких изотопов  $^{203}\text{Tl}$  (29,50%) и  $^{205}\text{Tl}$  (70,50%). Известны радиоактивные изотопы  $^{206}\text{Tl}$ ,  $^{207}\text{Tl}$ ,  $^{208}\text{Tl}$  и  $^{210}\text{Tl}$  с периодами полураспада соответственно 4,19; 4,79; 3,10 и 1,32 мин. Из искусственно полученных 11 изотопов наиболее ценен изотоп  $^{204}\text{Tl}$  с периодом полураспада 3,56 года. Т. открыл (1861) англ. ученый У. Крукс при спектроскопическом исследовании шламов сернокислотного произ-ва. Пром. значение Т. приобрел в 20-х гг. 20 в. Т. относится к числу рассеянных элементов, встречается в месторождениях различного генезиса. Содержание его в земной коре  $3 \cdot 10^{-4}\%$ . Однако существуют минералы — лорандит  $\text{TlAsS}_2$  (~60% Tl), врбанит  $\text{Tl}(\text{AsSb})_3\text{S}_5$  (~32% Tl), гутчинсонит  $\text{Pb}(\text{Cu}, \text{Ag}, \text{Tl})_2\text{As}_4\text{S}_8$  (~25% Tl), крукезит  $(\text{Tl}, \text{Cu}, \text{Ag})_2\text{Se}$  (~19% Tl) и авиценнит  $7\text{Tl}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  (~80% Tl) — очень редки и не имеют практ. значения. Осн. масса Т. находится в рассеянном состоянии в виде изоморфной примеси в силикатных и сульфидных рудах. Т. известен в кристаллических модификациях альфа, бета и гамма. Альфа- и бета-модификации устойчивы при атм. давлении с т-рой полиморфного превращения 230—240° С; гамма-модификация образуется при т-ре 200° С и давлениях порядка 1200 кгс/см<sup>2</sup>. Кристаллическая решетка альфа-таллия — гексагональная плотноупакованная с периодами  $a = 3,450 \text{ \AA}$  и  $c = 5,520 \text{ \AA}$ ; кристаллическая решетка бета-таллия — гранецентрированная кубическая,  $a =$

$= 3,874 \text{ \AA}$ ; кристаллическая решетка гамма-таллия — гранецентрированная кубическая. Плотность таллия 11,85 г/см<sup>3</sup>;  $t_{\text{пл}} 303^\circ \text{ С}$ ;  $t_{\text{кип}} 1460^\circ \text{ С}$ ; температурный коэфф. линейного расширения (т-ра ~ 20° С)  $28 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$ ; коэффициент теплопроводности 0,093 кал/см·сек·град; удельная теплоемкость (т-ра 20—100° С) 0,0326 кал/г·град; удельное электрическое сопротивление (т-ра 20° С)  $18 \cdot 10^{-6} \text{ ом·см}$ ; прочность на разрыв 0,9 кгс/мм<sup>2</sup>;  $HV = 3,0$ . В сухом воздухе Т. покрывается тонкой серой пленкой окисла, при нагревании образует черный гигроскопичный порошок  $\text{Tl}_2\text{O}$ . С водой  $\text{Tl}_2\text{O}$  образует гидроксид  $\text{TlOH}$ . При нагревании Т. в среде озона получается нерастворимый в воде темно-бурый кристаллический порошок  $\text{Tl}_2\text{O}_3$ . При нагревании Т. реагирует с галогенами и серой. С водородом не взаимодействует. В щелочах не растворяется, медленно корродирует в воде при наличии воздуха. Трудно растворим в соляной, быстро — в азотной, медленнее — в серной к-тах. Т. растворяет значительное количество многих металлов: пндия, кадмия, свинца, ртути, сурьмы, олова, висмута и др. Легирование таллием повышает *коррозионную стойкость* свинцовых сплавов против действия минер. к-т. Некоторые сплавы с введением Т. приобретают высокую теплопроводность, низкий коэфф. трения, их легче отливать в формы. Т. и его соединения токсичны. При работе с ними необходимо строгое соблюдение правил техники безопасности. Исходным сырьем для получения Т. служат отходы и полупродукты свинцово-цинкового, медеплавильного и сернокислотного произ-ва, содержащие от сотых до десятых частей процента таллия. Процесс извлечения Т. включает получение талливого концентрата, переработку его на черновой металл и рафинирование. Таллиевый концентрат получают пирометаллургическим методом, основанным на обогащении возгонов летучими соединениями Т., гидрометаллургическим методом, заключающимся в переводе Т. в раствор с последующим селек-

тивным извлечением его: осаждением, экстракцией, ионным обменом, цементацией и др. Выбор технологической схемы зависит от хим. состава сырья и возможности рационального ее осуществления. Чаще всего Т. из предварительно очищенных растворов цементируют металлическим цинком. Полученную таллиевую губку прессуют, а затем сплавляют в компактный металл. Рафинируют Т. химическим, электрохимическим или кристаллохимическим методом. Товарные формы Т. — слитки и стержни, покрытые слоем парафина или лака. Т. применяют в полупроводниковой технике (получение *полупроводниковых материалов*); в атомной технике (добавками брома или йода таллия активируют фосфоры, используемые в сцинтилляционных счетчиках бета-частиц и гамма-лучей); в электротехнике (изготовление спектральных люминесцентных, флюоресцентных и др. ламп спец. назначения); в приборостроении (изотоп  $^{204}\text{Tl}$  служит пост. источником бета-излучения в приборах для контроля производственных процессов); в оптике (кристаллы  $\text{TlBr}$  —  $\text{TlI}$  применяют в качестве призм и линз для инфракрасной спектроскопии; карбонат Т. используют для изготовления оптических стекол с высоким показателем преломления). Амальгама Т. (8,3% Тl) затвердевает при  $t_{\text{ре}} = 60^\circ\text{C}$  и применяется для изготовления низкотемпературных термометров. Т. входит в состав важных сплавов гл. обр. с оловом и со свинцом. Так, сплав 10% Тl, 70% Pb и 20% Sn отличается высокой коррозионной стойкостью против действия соляной и азотной к-т; сплав 8% Тl, 72% Pb, 15% Sb и 5% Sn по качеству превосходит лучшие подшипниковые сплавы. Сплав 3,5% Тl, 0,05% Ca, 0,03% Fe и 96,49% Pb стоек против действия хлора в сульфатных растворах; применяется для изготовления нерастворимых анодов.

*Лит.*: Григорович А. Н. Таллий и его промышленное получение. Алма-Ата, 1960; Зелиман А. Н., Крейн О. Е., Самсонов Г. В. Металлургия редких металлов. М., 1964; Химия и технология редких и рассеянных элементов, т. 2. М., 1969; Зелиман А. Н., Мерсон Г. А. Металлургия редких ме-

**ТАЛЬК** (нем. Talk, от араб. талк),  $\text{Mg}_3(\text{OH})_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}]$  — минерал класса *силикатов*. Разновидности и разности: *миннесотит* — минерал состава  $(\text{Fe}^{2+}, \text{Mg}, \text{H}_2)_3(\text{OH})_2[(\text{Si}, \text{Al}, \text{Fe}^{3+})_4\text{O}_{10}]$ , *стеатит* — сплошные скопления талька серо-зеленого или буро-зеленого цвета. Хим. состав (%):  $\text{SiO}_2$  — 63,5;  $\text{MgO}$  — 31,7;  $\text{H}_2\text{O}$  — 4,8. Примеси: кальций, железо, алюминий, никель. Структура слоистая, сингония моноклиная, вид симметрии призматический. Встречается преим. в виде листоватых и чешуйчатых агрегатов, реже — таблитчатых псевдогексагональных кристаллов. Спайность по (001) совершенная (см. *Спайность минералов*). Плотность 2,78 г/см<sup>3</sup>. Твердость 1. Цвет бледно-зеленый или белый, иногда с желтоватым или буроватым оттенком, под микроскопом бесцветный (см. *Цвет минералов*). Блеск стеклянный с перламутровым отливом (см. *Блеск минералов*). Тонкие листочки прозрачны. Двухосный, отрицательный;  $2V = 0-30^\circ$ . Показатели преломления:  $n_g = 1,589-1,590$ ;  $n_m = 1,583-1,589$ ;  $n_p = 1,539-1,545$ ;  $n_g - n_p = 0,050-0,045$ . На кривых нагревания Т. наблюдается эндотермический эффект при  $t_{\text{ре}} 930^\circ\text{C}$ . В природе Т. образуется метасоматическим замещением *доломитов* и ультраосновных пород при воздействии на них богатых кремнекислотой гидротерм. Ассоциирует с *серпентином*, *хлоритом*, *актинолитом* и др. Получен из смеси равных частей окиси магния и двуокиси кремния при  $t_{\text{ре}}$  ниже  $800^\circ\text{C}$  и давлении 400—2000 кгс/см<sup>2</sup>. Т. — кислото- и огнеупорный материал. Входит в состав керамических масс (отличается малым коэфф. усадки), служит *наполнителем* красок, бумаги, резины, а также твердым смазочным веществом.

*Лит.*: Бетехтин А. Г. Курс минералогии. М., 1961; Поваренных А. С. Кристаллохимическая классификация минеральных видов. К., 1966; Лазаренко Е. К. Курс минералогии. М., 1971; Треггер В. Е. Таблицы для оптического определения породообразующих минералов. Пер. с нем. М., 1958; Дир У. А., Хауи Р. А., Зусман Дж. Породообразующие минералы, т. 3. Пер. с англ. М., 1966, Ю. М. Мельник.

**ТАМПОНАЖНЫЙ ЦЕМЕНТ** (от франц. *tampon* — пробка) — цемент, образующий при смешивании с водой легкоподвижную суспензию, к-рая со временем превращается в камневидное тело. Применяется с 1906. Вяжущими являются *портландцемент, шлак, известь* и др., в качестве минер. добавок применяют кварцевый песок, асбест, глину, кристаллические известняки, хлопковые очесы, отходы целлюлозного произ-ва и др. Различают Т. ц. для тампонирувания скважин «холодных» (т-ра до  $40^{\circ}\text{C}$ ), «горячих» (т-ра до  $90^{\circ}\text{C}$ ) и «высокотемпературных» (т-ра выше  $100^{\circ}\text{C}$ ). Для цементирования «холодных» и «горячих» скважин используют Т. ц., являющийся разновидностью портландцемента. Тампонажный портландцемент для «холодных» скважин содержит не более 15% активных минер. или не более 10% инертных добавок (кварцевого песка, кристаллических известняков). Начало схватывания цементного шлама с 50% воды не ранее 2 ч, конец — не позднее 10 ч после затворения. Прочность на изгиб образцов после твердения в течение двух суток при т-ре  $22 \pm 2^{\circ}\text{C}$  — не менее  $27 \text{ кгс/см}^2$ . В Т. ц. для «горячих» скважин содержание активных минер. добавок только осадочного происхождения или гранулированного шлака — не более 15%, кварцевого песка — не более 10%, срок схватывания — не ранее 1 ч 45 мин и не позднее 4 ч 30 мин после затворения, прочность на изгиб образцов после твердения в течение двух суток при т-ре  $75 \pm 3^{\circ}\text{C}$  — не менее  $62 \text{ кгс/см}^2$ . Т. ц. содержит не более 3,5% ангидрида серной кислоты, тонкость помола характеризуется прохождением через сито 008 не менее 85% от массы пробы. Количество окиси магния в исходном клинкере не превышает 5%. Т. ц. получают совместным тонким измельчением клинкера, добавок и гипса. Чтобы облегчить помол клинкера, вводят спец. добавки, не ухудшающие качество цемента (не более 1% от массы цемента). Важным показателем Т. ц. является растекаемость цементного раствора, что дает возможность перекачивать его насосами. Расплыв цементного раствора с 50% воды из стандартного конуса — не менее 180 мм. Т. ц. применяют для

цементирования нефтяных и газовых скважин, для изготовления бетонных и железобетонных конструкций, не подверженных действию агрессивных вод. Для цементирования «высокотемпературных» скважин с учетом их глубины и геологических особенностей месторождений используют спец. Т. ц.: песчанистый, низкогидроксопичный, шлакопесчаный, белитокремнеземистый, волокнистый, гелецемент, известняково-кремнеземистый, облегченный и др. Свойства Т. ц. регламентируются ГОСТом 1581—63, ТУ 21 Азерб. ССР 12—72, ТУ 21—2—4—67 и 21—1—5—67.

Лит.: Данюшевский С. И., Леоновичая Р. И. Специальный тампонажный цемент для цементирования газовых скважин. «Труды Гипроцемента», 1966, в. 32; Рояк С. М., Дмитриев А. М. Специальные тампонажные цементы. В кн.: Технология и свойства специальных цементов. М., 1967; Толочкова М. Г., Герасимова Г. П. Гамма-белито-кремнеземистый тампонажный цемент для цементирования сверхглубоких скважин. В кн.: Технология и свойства специальных цементов. М., 1967; Булатов А. И., Новохатский Д. Ф. Тампонажные шлаковые цементы и растворы для цементирования глубоких скважин. М., 1975.

**ТАНТАЛ** (Tantalum; по имени мифологического фригийского царя Тантала), Та — хим. элемент V группы периодической системы элементов; ат. н. 73, ат. м. 180,9479. Пластичный металл серо-стального цвета с синеватым оттенком. Наиболее типична для Т. степень окисления +5; известны также соединения со степенями окисления —1, +1, +2, +3 и +4. Природный Т. состоит из стабильного изотопа  $^{181}\text{Ta}$  и радиоактивного изотопа  $^{180}\text{Ta}$  с периодом полураспада  $10^{12}$  лет. Получены 15 радиоактивных изотопов. Т. впервые обнаружил (1802) швед. химик А. Г. Экеберг в минералах Скандинавского полуострова. Вследствие близости физико-хим. св-в тантал и ниобий всегда сопутствуют друг другу, и их долго считали идентичными. В чистом виде Т. получил (1903) нем. химик В. фон Болтон. Пром. произ-во Т. началось в 1922 (США). Содержание Т. в земной коре  $2 \cdot 10^{-4}\%$ . Т. в природе встречается совместно с ниобием в виде изоморфных *танталатов* и *ниобатов*. Известно более

100 минералов, содержащих тантал. Основные из них: колумбит-танталит, микролит, лопарит, некоторые титановые минералы (напр., ильменорутил). Большинство танталовых руд содержит значительное количество ниобия. Кристаллическая решетка Т. объемноцентрированная кубическая с периодом  $a = 3,3025 \text{ \AA}$ . Плотность  $16,65 \text{ г/см}^3$ ;  $t_{\text{пл}} 2996^\circ \text{ С}$ ;  $t_{\text{кип}} 5300^\circ \text{ С}$ ; температурный коэфф. линейного расширения ( $\text{град}^{-1}$ ):  $6,55 \cdot 10^{-6}$  (т-ра  $0-100^\circ \text{ С}$ );  $6,6 \cdot 10^{-6}$  (т-ра  $0-500^\circ \text{ С}$ ) и  $8,0 \cdot 10^{-6}$  (т-ра  $20-1500^\circ \text{ С}$ ); коэфф. теплопроводности (при комнатной т-ре)  $0,130 \text{ кал/см} \cdot \text{сек} \cdot \text{град}$ . Удельная теплоемкость ( $\text{кал/г} \cdot \text{град}$ ):  $0,03322$  (т-ра  $0^\circ \text{ С}$ );  $0,03364$  (т-ра  $100^\circ \text{ С}$ );  $0,03495$  (т-ра  $400^\circ \text{ С}$ );  $0,03679$  (т-ра  $800^\circ \text{ С}$ );  $0,03873$  (т-ра  $1200^\circ \text{ С}$ );  $0,04078$  (т-ра  $1600^\circ \text{ С}$ ) и  $0,044$  (т-ра  $2000^\circ \text{ С}$ ). Удельное электрическое сопротивление ( $\text{мком} \cdot \text{см}$ ):  $12,4$  (т-ра  $18^\circ \text{ С}$ );  $54$  (т-ра  $1000^\circ \text{ С}$ );  $71$  (т-ра  $1500^\circ \text{ С}$ ) и  $87$  (т-ра  $2000^\circ \text{ С}$ ). Скрытая теплота плавления  $6,9 \text{ ккал/моль}$ ; теплота испарения составляет  $180 \text{ ккал/г-атом}$ . Твердость  $90-150 \text{ кгс/мм}^2$  при чистоте  $99,95-99,9\%$ ; твердость после электроннолучевой или зонной плавки  $70-90 \text{ кгс/мм}^2$ , при т-ре  $1200^\circ \text{ С}$  она составляет  $20 \text{ кгс/мм}^2$ . Предел прочности Т. высокой чистоты  $19-23 \text{ кгс/мм}^2$ ; предел текучести  $18,4 \text{ кгс/мм}^2$ ; относительное удлинение  $36-38\%$ ; относительное сужение поперечного сечения около  $90\%$ . В зависимости от содержания примесей предел прочности достигает  $126 \text{ кгс/мм}^2$ . С повышением т-ры предел прочности снижается до  $5 \text{ кгс/мм}^2$  при т-ре  $1550^\circ \text{ С}$  и до  $3,6 \text{ кгс/мм}^2$  при т-ре  $1980^\circ \text{ С}$ . Модуль упругости  $19\,000 \text{ кгс/мм}^2$ ; модуль сдвига  $7000 \text{ кгс/мм}^2$ ; коэфф. сжимаемости  $0,52 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{кгс}$ . Переход из пластичного состояния в хрупкое не обнаружен вплоть до т-ры  $-250^\circ \text{ С}$ . Т-ра рекристаллизации  $1050-1500^\circ \text{ С}$  в зависимости от чистоты и степени деформации. Ионизационный потенциал  $7,3 \pm 0,3 \text{ эв}$ . Работа выхода электронов  $4,1 \text{ эв}$ . Т. парамагнитен. Т-ра перехода в сверхпроводящее состояние  $4,38 \text{ К}$ .

Сечение захвата тепловых нейтронов  $21,3 \text{ барн/атом}$ . Металлический Т. стоек в большинстве агрессивных сред, в т. ч. в «царской водке». Взаимодействует с плавиковой к-той, с расплавами щелочей, с серной и ортофосфорной к-тами выше т-ры  $50-100^\circ \text{ С}$ . Стойкость металлического Т. обусловлена наличием на поверхности тонкой прочной пленки пентаоксида  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ . Способностью разрушать такую пленку обладают ионы фтора, серный ангидрид и расплавы щелочей. Т. в значительных количествах абсорбирует водород, кислород и азот. Стоек на холоду в среде воздуха. При нагревании выше т-ры  $300^\circ \text{ С}$  начинает окисляться, на поверхности образуется пористый слой пентаоксида Т. с амфотерными св-вами, преим. кислотными. С основаниями пентаокись Т. образует соли, к-рые являются производными гипотетической танталовой к-ты, — танталаты. Т. взаимодействует с фтором при комнатной т-ре, с хлором — выше т-ры  $250^\circ \text{ С}$ , с бромом — выше т-ры  $300^\circ \text{ С}$ , с йодом не взаимодействует вплоть до т-ры красного каления. Углерод и углеродсодержащие газы при т-ре  $1200-1400^\circ \text{ С}$  взаимодействуют с Т. с образованием карбидов. При т-ре  $\sim 500^\circ \text{ С}$  образуются гидриды. Т. не взаимодействует с газообразным хлористым водородом до т-ры  $400^\circ \text{ С}$ , а с бромистым водородом — до т-ры  $375^\circ \text{ С}$ . Образует интерметаллические соединения преим. с переходными металлами VII—VIII и металлами III $\epsilon$  — IV $\epsilon$  подгрупп периодической системы элементов. Т. стоек к действию некоторых расплавленных металлов, напр. висмута — до т-ры  $980^\circ \text{ С}$ , свинца — до т-ры  $1000^\circ \text{ С}$ . Переработка рудного сырья на металлический Т. включает получение концентратов, содержащих до  $40-65\%$   $\text{Ta}_2\text{O}_5$  (гравитационным обогащением с последующей электромагнитной или электростатической сепарацией, флотацией или с применением комплексных магнитно-химических методов); вскрытие концентратов (сплавлением со щелочами или разложением к-тами, в частности плавиковой), в результате к-рого получают тантал и сопутствующий ему ниобий в виде окислов, хлоридов или фтористых компл. солей; разделение соединений тантала и ниобия (жид-

костной экстракцией органическими реагентами, *дробной кристаллизацией* комплексных фтористых соединений, ректификацией хлоридов, а также разделением с помощью ионообменных смол; получение металлического Т. из его соединений (электролизом расплавленных фтористых сред; восстановлением патирием из комплексных фтористых солей, в частности из  $K_2TaF_6$ ; восстановлением галогенидов магниевой стружкой или патирием; термической диссоциации галогенидов). Обычно Т. получают в виде *танталового порошка* чистотой 98—99%. Чтобы получить металл в компактном виде, прибегают к спеканию предварительно спрессованных заготовок прямым пропусканием тока при т-ре 2500—2700° С или косвенным нагреванием при т-ре 2200—2500° С в вакууме; при этом чистота металла повышается до 99,9—99,95%. Для получения больших слитков и для *рафинирования* применяют электровакуумную плавку в дуговых печах с расходуемым электродом и в электроннолучевых печах. В процессе вакуумного переплава общее содержание кислорода, азота и углерода снижается от 0,1—0,5 до 0,01—0,05%. Для производства стержней высокой чистоты и изготовления *монокристаллов* прибегают к зонной плавке. Т. подвергают обработке давлением на холоду (ковке, прокатке, штампованию, *экструзии*, волочению), получая прутки, проволоку, листы, трубы и фасонные изделия. Чтобы снять напряжения, в процессе деформирования изделий осуществляют промежуточный *отжиг* в высоком вакууме или в среде очищенного инертного газа при т-ре 1200—1650° С. Т. обладает хорошей *свариваемостью*, в связи с чем применяют различные виды дуговой сварки в аргоне или гелии, перспективна сварка электронным пучком. Возможна пайка спец. *припоями* с соблюдением мер предосторожности. Т. можно покрывать (см. *Пластирование*) нержавеющей сталью и тугоплавкими металлами и сплавами, обрабатывать резанием (при наличии смазки). Область применения Т. определяется благоприятным сочетанием высокой температуры плавления, *пластичности, прочности, свариваемости, коррозионной стойкости*

*та, теплопроводности, способности поглощать газы и низкой упругости пара*. Основное количество Т. (60—75%) используют в электровакуумной технике: он служит материалом для *геттеров*, анодов, сеток и др. деталей электронных ламп. В электротехнической промышленности Т. применяют для изготовления нагревателей и элементов конструкций (экранов, контактов и др.) печей, эксплуатируемых при т-ре выше 1700° С в вакууме или в среде инертного газа; для изготовления электролитических конденсаторов, выпрямителей. Около 20—30% металла используют в производстве деталей хим. аппаратуры. Т.—заменитель платины в производстве лабораторной посуды, аналитических разновесов. Из Т. изготовляют *рядные фильеры*, служащие для получения нитей искусственного шелка. Т. используют в качестве легирующей добавки при производстве высокопрочных, коррозионноустойчивых и жаропрочных сталей и спец. сплавов. Соединения Т. (напр., фтористые комплексные соли) применяют в качестве *катализаторов*, патиноксы тантала используют в производстве стекол и керамики со спец. свойствами. См. также *Тантала сплавы*.

*Лит.:* Самсонов Г. В., Константинов В. И. Тантал и ниобий. М., 1959; Горощенко Я. Г. Химия ниобия и тантала. К., 1965; Зеликман А. Н., Меерсон Г. А. Металлургия редких металлов. М., 1973; Ниобий, тантал и их сплавы. Пер. с англ. М., 1966; Киффер Р., Браун Х. Ванадий, ниобий, тантал. Пер. с нем. М., 1968.

Л. А. Третьяченко.

**ТАНТАЛА СПЛАВЫ** — сплавы на основе *тантала*. У Т. с. высокая т-ра плавления (~ 3000° С), низкий коэфф. *термического расширения*, малая упругость паров, значительная *кислотостойкость*. С вольфрамом, молибденом и рением тантал образует сплавы типа *твердого раствора*. *Прочность и жаропрочность* таких сплавов возрастают с увеличением содержания легирующих элементов. Добавки гафния и циркония способствуют созданию дисперсноупроченного состояния. Пром. применение нашли сплавы тантала с вольфрамом и гафнием (табл. с. 497). Вольфрам и гафний способствуют

увеличению модуля упругости сплавов, повышают т-ру *рекристаллизации* и плавления (рис. 1), а также прочностные характеристики (рис. 2). Наиболее широко применяемый сплав тантала с вольфрамом (10%) в деформированном состоянии отличается до т-ры 800° С самой высокой прочностью и технологической *пластичностью*. Добавки молибдена и циркония с последующим деформированием при т-ре 1980° С повышают предел прочности такого сплава более чем в два раза. Сплавы с большим содержанием вольфрама (12,5%) плохо поддаются обработке давлением. Сплав тантала с вольфрамом и гафнием (2%) характеризуется высокой жаропрочностью и достаточной технологической пластичностью. Насыщение Т. с. примесями внедрения (кислородом, азотом, углеродом) повышает прочность, но снижает пластичность (до 27%) в рекристаллизованном состоянии и высоким сопротивлением ползучести отличается сплав тантала с вольфрамом (8%), рением (1%), гафнием (1%) и углеродом (0,025%). Предел прочности его на растяжение 73,8 кгс/мм<sup>2</sup>, предел текучести 59,8 кгс/мм<sup>2</sup>, т-ра его перехода из хрупкого состояния в вязкое ниже — 196° С.

Т. с. получают методами порошковой металлургии (прессованием с последующим спеканием), а также плавлением. Порошки металла прессуют под давлением ~ 21—85 кгс/мм<sup>2</sup>, при этом плотность достигает 60—70% от теоретической, после чего материал подвергают *отжигу* в вакууме при т-ре 1980—2500° С в течение нескольких часов. Иногда для получения более плотного материала, обладающего высокой пластичностью, отжижки чередуют с ковкой или прокаткой. В произ-ве Т. с. распространены плавка с расходуемым электродом, электроннолучевая и вакуумная дуговая плавки. Плавка в вакууме приводит к значительному уменьшению содержания примесей. Более полная очистка от кислорода достигается раскислением расплава углеродом. Электроннолучевая плавка, отличающаяся сравнительно неболь-

шой температурой (в условиях высокого вакуума) лучшей очистке сплавов от примесей внедрения. Холодное деформирование сплава тантал — вольфрам (10%) (начальное обжатие 20%) повышает предел прочности с 55 до 80 кгс/мм<sup>2</sup>, дальнейшее обжатие (до 60—80%) слабо влияет на изменение прочности

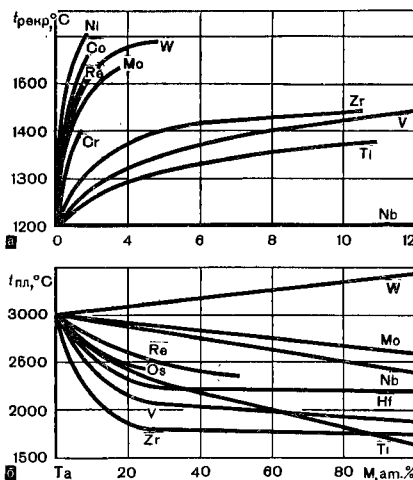
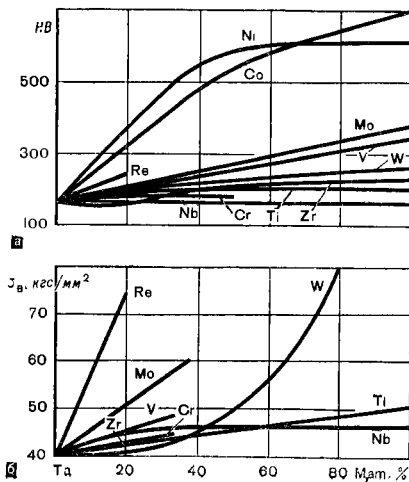


Рис. 1. Зависимость температуры рекристаллизации (а) и температуры плавления (б) тантала от содержания легирующих элементов.

Рис. 2. Зависимость твердости (а) и предела прочности на растяжение (б) тантала от содержания легирующих элементов.



(80 ÷ 100 кгс/мм<sup>2</sup>), а более высокая степень пластической деформации резко увеличивает прочностной предел до 147 кгс/мм<sup>2</sup>. Этот сплав при т-ре 1650° С и времени до разрушения 10 мин в четыре раза прочнее, чем не легированный тантал. К тому же сплав тантал — вольфрам (10%) электроннолучевой плавки отличается большей *длительной прочностью*, чем тот же сплав дуговой плавки. Скорость окисления сплава тантал — вольфрам (10%) составляет примерно 2/3 скорости окисления не легированного тантала при т-ре 1200° С и выдержке 1—2 ч. Листы сплава тантал — вольфрам (10%), сохраняющие достаточно хорошую пластичность после холодной прокатки, создают высокопластичные соединения при сварке электронным лучом в вакууме или вольфрамовым электродом в среде инертного газа. Относительное удлинение всех сплавов тантала после обжатия на 20% уменьшается с 58 до 10—15%. При 90%-ном обжатии их относительное удлинение 2—5%. Для повышения *коррозионной стойкости* Т. с. легируют титаном, алюминием, хромом и бериллием. Полуфабрикаты из Т. с. изготавливают в виде лент, листов, проволоки, прутков и др. Т. с. применяют для изготовления электр. конденсаторов, деталей электронных ламп и хим. аппаратуры. Из сплава тантал — вольфрам (10%) изготавливают, кроме того, детали ракетных сопел, пружины электронных приборов.

Лит.: Редкие металлы и сплавы. М., 1960; Савицкий Е. М., Бурханов Г. С. Металловедение сплавов тугоплавких и редких металлов. М., 1971; Цыганова И. А., Тылкина М. А. Сплавы тантала. В кн.: Физико-химия редких

металлов. М., 1972; Титц Т., Уилсон Дж. Тугоплавкие металлы и сплавы. Пер. с англ. М., 1969.

А. С. Драчинский.

**ТАНТАЛАТЫ** — соли танталатных к-т, содержащие *тантал* в пятивалентном состоянии. По составу, кристаллической структуре, хим., физ. и др. св-вам являются полными аналогами соответствующих *ниобатов*. Т. подразделяют на метатанталаты МТаО<sub>3</sub>, ортотанталаты М<sub>3</sub>ТаО<sub>4</sub>, дитанталаты М<sub>4</sub>Та<sub>2</sub>О<sub>7</sub>, гексатанталаты М<sub>6</sub>Та<sub>3</sub>О<sub>19</sub> и др. политанталаты М<sub>2n</sub>Та<sub>m</sub>О<sub>2,5m+n</sub>. В природе Т. встречаются совместно с ниобатами. Основные природные Т. — минералы: танталит (Fe, Mn) (Ta, Nb)<sub>2</sub>О<sub>6</sub>, форманит (Y, PЗЭ) (Ta, Nb)О<sub>4</sub>, стибиотанталит Sb (Ta, Nb)О<sub>4</sub> и тантвксенит (Y, PЗЭ) (Ta, Nb, Ti)<sub>2</sub> О<sub>6</sub>. Т. получены практически для тех же элементов, что и ниобаты, но менее изучены. Т. отличаются высокой хим. стойкостью, к-рая, как правило, выше стойкости ниобатов. В воде не растворяются, за исключением т. н. а к в о г е к с а т а н т а л а т о в щелочных металлов, напр. K<sub>8</sub>Та<sub>6</sub>О<sub>19</sub> · 16Н<sub>2</sub>О. Т. не взаимодействуют с концентрированными соляной, азотной, фосфорной и др. к-тами, а также с растворами щелочей. При длительной обработке горячей серной к-той некоторые Т. полностью разлагаются. Т. растворяются также в плавиковой к-те. В растворимом состоянии их обычно переводят сплавлением со щелочами либо бисульфатом калия. Т-ра плавления и плотность Т., как правило, выше т-ры плавления и плотности соответствующих ниобатов (табл. на с. 498).

Т. — диэлектрики. Их удельная *электропроводность* не превышает 10<sup>-11</sup> — 10<sup>-13</sup> ом<sup>-1</sup>.см<sup>-1</sup>. Некоторые из них, напр. КТаО<sub>3</sub>, NaТаО<sub>3</sub>, РbТа<sub>2</sub>О<sub>6</sub>, SbТаО<sub>4</sub>, LiТаО<sub>3</sub>, Sr<sub>2</sub>Та<sub>2</sub>О<sub>7</sub>, имеют сегнето- или антисегнетоэлектрические св-ва. Т. — сегнетоэлектрики, напр. LiТаО<sub>3</sub>, обладают также пьезо- и пирочувствительностью. *Диэлектрическая проницаемость* у Т. невелика, а т-ра Кюри (см. *Кюри точка*), как правило, высока. Т. получают: длительным нагреванием смеси Та<sub>2</sub>О<sub>5</sub>

**Химический состав и свойства тантала сплавов**

Содержание элементов, %			$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$\sigma_{0,2}$ , кгс/мм <sup>2</sup>	$\sigma_B$ , кгс/мм <sup>2</sup>
Ta	W	Hf		при температуре 20° С	
Основа	10	—		16,78	71
»	12,5	—	16,82	59,8	71,7
»	8	2	16,65	67,5	78,7

с окислами, гидроокисями или карбонатами соответствующего металла при т-ре 1200—2000° С (керамический метод); умеренным нагреванием до т-ры 800—1200° С шихты совместно осаждаемых гидроокисей тантала и др. металла; взаимодействием растворимых мета- и гекстанталатов калия с солями соответств. металла в растворе и дальнейшим прокаливанием образующегося осадка. Т., в основном  $\text{LiTaO}_3$ ,  $\text{KTaO}_3$ ,  $\text{PbTa}_2\text{O}_6$  и твердые растворы на их основе, как и соответствующие ниобаты, находят применение в виде керамических или монокристалльных образцов в радиотехнике, квантовой электронике, в нелинейной оптике и др.

Лит.: Горощенко Я. Г. Химия ниобия и тантала. К., 1965; Смоленский Г. А., Крайник Н. Н. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. М., 1968; Файнбротер Ф. Химия ниобия и тантала. Пер. с англ. М., 1972.

**ТАНТАЛОВЫЙ ПОРОШОК** — мелкие частицы тантала различной формы. Размер частиц, хим. состав и насыпная масса порошка (табл.) зависят от способа получения. Т. п. получают металлотермическим способом, электролизом и механическим измельчением. При натриетермическом восстановлении фторотанталата калия ( $\text{K}_2\text{TaF}_6 + 4\text{Na} = \text{Ta} + 2\text{KF} + 4\text{NaF}$ ) образуется порошок с размером частиц до 2—3 мкм, содержащий значительное количество кислорода (2—4%), водород (до 0,15%), а также соли натрия и калия (0,1—0,15%). При тигельном магнито-термическом восстановлении получают порошок с дендритной формой частиц (см. Дендриты) размером до 10 мкм, содержащий до 0,1—0,5% Mg, до 0,3% Fe и до 0,1% Ti. Содержание магния можно снизить, дополнитель-

но обрабатывая порошок соляной кислотой. Электролизом получают порошок с дендритной формой частиц размером до 30—70 мкм, в котором содержится 0,01—0,2% O; 0,15—0,4% Nb; 0,003—0,01% Fe, а также азот, титан, кремний и цирконий (менее 0,005%), вольфрам и молибден (менее 0,0005%) и углерод (не более 0,01%). Для мех. измельчения тантал гидрируют — делают хрупким, вводя водород, с которым он активно взаимодействует. Растворимость водорода в тантале с повышением т-ры уменьшается: при т-ре 170° С в тантале растворяется 4700 см<sup>3</sup> водорода, а при т-ре 1330° С — только 75 см<sup>3</sup>. Порошок получают в такой последовательности: гидрирование — мех. измельчение — дегидрирование. Перед гидрированием поверхность слитков тантала очищают от загрязнений. Гидрирование ведут при постоянном давлении водорода 300—400 мм рт. ст., постепенно снижая т-ру от 1000—1200 до 20° С с выдержками в несколько часов в интервалах т-р 1000—600; 500—200 и 120—60° С. В процессе гидрирования слиток разрушается в крупку с размером гранул 200—1500 мкм. Полученный гид-

#### Свойства танталатов

Танталат	$t_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	$\rho, \text{г/см}^3$	Характер сн-в	Кюри точка, $^\circ\text{C}$
$\text{LiTaO}_3$	1656	7,35	СЭ	665
$\text{KTaO}_3$	1370	6,96	СЭ	—269
$\text{PbTa}_2\text{O}_6$	—	9,11	СЭ	265
$\text{YTaO}_4$	2400	7,56	АСЭ	720
$\text{NdTaO}_4$	1825	8,12	—	—
$\text{SbTaO}_4$	—	7,57	СЭ	400

Примечание: СЭ — сегнетоэлектрик, АСЭ — антисегнетоэлектрик.

#### Размер частиц, химический состав и насыпная масса танталовых порошков

Размер частиц, мкм	Содержание элементов, %						Насыпная масса, г/см <sup>3</sup>
	Ta	O	C	Fe	Si	Ni	
3—5	Основа	0,15	0,006	0,003	0,003	0,002	1,9
5—8	»	0,175	0,008	0,001	0,005	0,001	1,9
8—10	»	0,095	0,003	0,001	0,0005	0,0005	4,5
10—12	»	0,1	0,0045	0,0025	0,002	0,003	4,0
15—30	»	0,02	0,002	0,001	0,0005	0,0005	3,5



рид измельчают в шаровой мельнице до размера частиц менее 150 мкм и затем очищают от примесей железа соляной кислотой. Дегидрирование ведут при давлении не более  $10^{-4}$  мм рт. ст. и  $t$ -ре 600—1200° С. Частицы порошка, полученные мех. измельчением, имеют осколочную форму, а их размер определяется режимами измельчения. Для получения порошка с заданным гранулометрическим составом используют обычные методы сепарации. Т. п. применяют для изготовления штабиков тапала, объемно-пористых и оксидно-полупроводниковых конденсаторов.

Лит.: Самсонов Г. В., Константинов В. И. Тапал и ниобий. М., 1959; Закей Л. Н. Электролитические конденсаторы. М.—Л., 1963; Зеликман А. Н., Меерсон Г. А. Металлургия редких металлов. М., 1973. В. И. Персиянов, В. В. Шичков.

**ТАРНОЕ СТЕКЛО** (от итал. *tara* — товарная упаковка, тара) — стекло, отличающееся стойкостью к хим. и мех. воздействию, а также гигиеничностью. Хим. состав Т. с. ( $72\text{--}76\%$   $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $9\text{--}13\%$   $\text{CaO} + \text{MgO}$ ,  $12\text{--}16\%$   $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ ) зависит от способа произ-ва, особенностей технологического режима и эксплуатации. Кроме осн. стеклообразующих оксидов, Т. с. содержит  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (в обесцвеченных и полубелых стеклах — не более  $0,05\text{--}0,5\%$ , в окрашенных — до  $1,5\text{--}2,5\%$ ),  $\text{MnO}$  (не более  $0,5\%$ ), а также  $\text{V}_2\text{O}_5$  и  $\text{BaO}$  (до  $0,5\text{--}1,0\%$ ). Т. с. вырабатывают с помощью стеклоформирующих машин, к-рые подразделяют по способу питания (машины с капельным питанием и машины с вакуумным питанием); по роду привода (с пневматическим и мех. приводом); по конструктивному решению (машины карусельного типа и машины секционного типа) и по способу выработки (машины прессовые, прессовидные и выдувные). Наиболее эффективны в эксплуатации машины с капельным питанием (около  $90\%$  мирового произ-ва тарного стекла). Осн. виды Т. с.: широкогорлое (с внутренним диаметром горла более 30 мм, предназначенное преим. для полужидких и твердых продуктов) и узкогорлое (с внутренним диаметром горла до 30 мм, предназначенное гл. обр. для жидких продуктов). К широкогорлому стеклу относятся молочная посуда, консервные банки,

бутылки, стаканы и бутылки, бутылки для к-ты; к узкогорлому — бутылки для вина и ликеро-водочных изделий, жидких консервированных продуктов, растительных масел, пива, минеральных вод, безалкогольных напитков, а также флаконы для парфюмерии. Бутылки емкостью 0,5 и 1 л должны выдерживать сопротивление внутреннему давлению не менее 9 ат; бутылки (0,8 л) для шампанского — 18 ат; консервная тара (до 1 л) — 6 ат. На бутылки для пищевых жидкостей действует ГОСТ 10117—62, на бутылки для томатного пюре — ОСТ 3760, на банки, бутылки и стаканы для консервов — ГОСТ 5717—51, на бутылки для к-т — ОСТ 3236.

Лит.: Котляр А. Е. Производство стеклянной тары. М., 1964; Юдин Н. А., Запорожский А. И. Технологии стеклотары и сортовой посуды. М., 1970. В. Д. Ткаченко.

**ТВЕРДЕЮЩАЯ ПАСТА** — паста, способная твердеть в результате диффузии. Используется с 50-х гг. 20 в. Т. п. (табл. с. 500) затвердевает, в отличие от припоев, при комнатной или несколько повыш.  $t$ -ре, поэтому соединение ею материалов нередко называют холодной пайкой. Затвердевшая паста служит при  $t$ -ре до  $900^\circ\text{C}$ , ее мех. прочность повышается термообработкой. Для приготовления Т. п. используют жидкие двойные, тройные и четверные галлиевые сплавы с индием, оловом, серебром, а также алюминиевые порошки, кобальтовые порошки, марганцевые порошки, медные порошки, никелевые порошки, серебряные порошки и их смеси. Компоненты смешивают в вибросмесителях либо вручную. Т. п. применяют для холодного бесфлюсового соединения металлов, полупроводниковых материалов, стекол, керамических материалов и др. Особенно удобна она в узлах, в к-рых не допускаются загрязнения, приводящие к изменению диэлектрических св-в. Т. п. перспективна также для соединения выводов полупроводниковых элементов и модулей на контактах монтажных схем, для сложной монтажной пайки, для соединения деталей под водой и др.

Лит.: Клен и клеевые соединения. М., 1967; Коган Б. И., Вершкова О. В., Славиловская И. М., Галлий. М., 1973; Яценко С. П. Галлий. Взаимодействие с металлами. М., 1974. С. П. Яценко.

**ТВЕРДОСТЬ** — 1) **Твердость материалов** — свойство материалов сопротивляться деформированию или разрушению при местном силовом воздействии. Определяется структурой материала; при изменении т-ры или после термической, мех. либо др. обработки изменяется в том же направлении, что и предел *текучести*. Оценивается числами твердости, характеризующими сопротивление материала контактному деформированию либо отрыву частиц. Есть также числа твердости, вычисленные из сил межатомного взаимодействия. Размерность чисел твердости определяется принципом измерения. Для определения Т. м. материал деформируют или разрушают телами различной формы. Чаще всего эти тела представляют собой твердый наконечник — индентор, деформацией к-рого можно пренебречь. Индентор либо вдавливают в поверхность материала, либо перемещают по ней под нагрузкой, образуя борозду (царапину). Числа твердости являются вторичными, производными мех. характеристиками материала, зависящими от первичных, осн. характеристик (модуля упругости, предела прочности и др.), от способов испытания и вычисления самого числа. Количественная связь чисел твердости с первичными характеристиками устанавливается теорией упругости или

пластичности, однако определяется преим. экспериментально. В качестве мех. характеристик эти числа используют для сравнительной оценки Т. м., они служат основой для выбора допускаемых напряжений в расчетах на контактную прочность, а также для косвенного суждения о первичных характеристиках. Числа твердости существенно зависят от условий испытания (т-ры, продолжительности действия нагрузки, скорости деформирования и др.), поэтому сравнимые результаты, даже в пределах одного метода, получают лишь при строгой регламентации процедуры исследования, к-рая нередко определяется стандартом. Экспериментальные зависимости Т. м. от т-ры, продолжительности действия нагрузки, скорости деформирования и др. дают качественное представление об аналогичных зависимостях др. мех. характеристик. Так, по испытаниям на Т. м. с определенной точностью можно судить о пределе прочности или пределе текучести материалов при низких и высоких т-рах, о *длительной прочности*, склонности к *ползучести* или способности воспринимать динамические нагрузки. Твердость металлов повышают *закалкой*, *цементацией* и др. видами *термической обработки* и *химико-термической обработки*. Испытания на Т. м. менее сложны и менее дорогостоящи, чем др. виды *испытаний материалов механических*; они позволяют определять мех. св-ва в малых объемах, допускают текущий контроль изделий в процессе произ-ва и эксплуатации, поскольку практически не влияют на их работоспособность.

#### Химический состав и свойства твердеющей пасты

Марка пасты	Содержание элементов, %					Продолжительность за-твердевания при т-ре 70° С, ч	Прочность на срез, кгс/мм <sup>2</sup>
	Ga	In	Sn	Ag	Cu		
ГМ-65	35,0	—	—	—	65	20—24	6,0
ГИМ-65	23,3	11,7	—	—	65	30—35	5,2
ГОМ-56	28,2	—	15,8	—	56	48—60	4,6
ГИСМ-65	25,9	8,4	—	0,7	65	75—80	4,1
ГОСМ-50	32,0	—	17,0	1,0	50	110—120	3,9
ГОСМ-65	22,4	—	11,9	0,7	65	60—70	3,9
ГОИМ-65	23,4	7,2	4,4	—	65	40—50	4,2

1. Т. м. определяются как статическими, так и динамическими методами. Из статических методов наиболее распространены методы Бринелля, Мейера, Роквелла и Виккерса. При определении Т. м. по Бринеллю индентор в виде стального шарика диаметром 10; 5 или 2,5 мм вдавливают в материал под нагрузкой  $P$ . Числа твердости  $HB$  (приблизительно пропорциональные пределу прочности на растяжение катаных сталей и нек-рых др. сплавов) подсчитывают как отношение нагрузки к поверхности отпечатка по формуле

$$HB = \frac{2P}{\pi D(D - \sqrt{D^2 - d^2})},$$

где  $D$  — диаметр шарика;  $d$  — диаметр отпечатка. При  $D = 10$  мм, толщине образца более 6 мм и нагрузке 3000 кгс у чугунов отливок средней твердости  $HB \approx 160$  кгс/мм<sup>2</sup>; у поковок из углеродистой стали  $HB \approx 200$  кгс/мм<sup>2</sup>; у закаленной стали с 0,4% С число  $HB \approx 200$  кгс/мм<sup>2</sup>. Для получения сопоставимых результатов в различных независимых испытаниях нагрузку подбирают так, чтобы отношение  $d/D$  во всех случаях было одинаковым. Этим достигается подобие напряженно-деформированного состояния в материалах, близких по св-вам. Чтобы в процессе испытания материалов различной твердости легче подбирать нагрузку, регламентируют величину  $P/D^2$ , а также продолжительность выдержки индентора под нагрузкой и т-ру испытаний. Между числами  $HB$  и пределом прочности на растяжение  $\sigma_B$  установлена эмпирическая зависимость  $\sigma_B = kHB$ , где  $k$  — безразмерный коэффициент. Для мягких сталей он равен 0,34—0,36. Методом Бринелля измеряют Т. м. в пределах значений  $HB$  от 8 до 450 кгс/мм<sup>2</sup>. Метод определения Т. м. по Мейеру отличается от метода Бринелля расчетной формулой для вычисления чисел твердости. Нагрузка на индентор здесь относится не к поверхности отпечатка, а к ее проекции на исходную плоскость:  $HM = 4P/\pi d^2$ . Число твердости  $HM$ , равное среднему давлению на поверхность отпечатка (если нет сил трения), более точно, чем число  $HB$ , характеризует сопротивление деформированию, однако, не имея решаю-

щего преимущества при практическом измерении, широкого распространения не получило. Чаше применяют эмпирическую зависимость Мейера, связывающую нагрузку с диаметром отпечатка:  $P = ad^n$ , где  $a$  — размерный coeff.;  $n$  — безразмерный coeff. (их находят по результатам не менее двух испытаний). Оперируя ею, можно рассчитать зависимость чисел твердости  $HB$  или  $HM$  от нагрузки или относительного диаметра  $d/D$ , к-рый эквивалентен средней деформации в лунке. Такие зависимости, выраженные графически, наз. диаграммами твердости. С нек-рым приближением они дают возможность судить о диаграмме растяжения — сжатия того же материала. При определении Т. м. по Роквеллу индентором служит стальной шарик диаметром 1/16 дюйма (1,588 мм) или алмазный конус с углом 120° и закругленной вершиной (радиус закругления 0,2 мм). Индентор вдавливают в материал сначала с силой 10 кгс, а затем с силой, к-рую выбирают в зависимости от применяемого индентора и ожидаемой Т. м. За единицу Т. м. принимают безразмерную величину, соответствующую перемещению индентора на 0,002 мм после удаления осн. нагрузки при действии предварительной. На практике числа читаются непосредственно на циферблате индикатора прибора, измеряющего осевое перемещение индентора и имеющего три шкалы, предназначенные для испытания *сверхтвердых материалов* (шкала  $A$ ), материалов средней и высокой твердости (шкала  $C$ ) и материалов низкой твердости (шкала  $B$ ). При исследовании сверхтвердых материалов, а также материалов средней и высокой твердости используют конус, при изучении материалов низкой твердости — шарик. Соответствующие величины осн. нагрузок — 50; 140 и 90 кгс, соответствующие обозначения чисел твердости —  $HRA$ ,  $HRC$  и  $HRB$ . Т. м. по Роквеллу измеряют довольно быстро: при нормальном цикле — в течение 4 сек, при ускоренном цикле — в течение 2 сек. При определении Т. м. по Виккерсу используют индентор в виде правильной четырехгранной

пирамиды с углом между противоположными гранями  $136^\circ$ . Числа твердости подсчитывают как отношение нагрузки на индентор к площади отпечатка:  $HV = 1,854P/d^2$ , где  $d$  — диагональ отпечатка. Величина нагрузки от 5 до 120 кгс. Метод Виккерса используют в процессе испытания материалов с числом твердости  $HV \geq 360$ , а также исследования тонких поверхностных слоев. Применение алмазной пирамиды обеспечивает геометрическое подобие отпечатков при любых нагрузках, вследствие чего числа твердости  $HV$  в большом диапазоне изменения нагрузок не зависят от их величины. Такая независимость облегчает практическое измерение Т. м., однако не дает возможности оценить степень упрочнения материала. Числа твердости  $HV$  и  $HB$  практически совпадают в диапазоне их значений до 400. Помимо определения Т. м., большое значение имеет исследование *микротвердости*. В испытаниях на микротвердость площадь участка, на к-ром определяют св-ва материала, на несколько порядков меньше, чем в обычных (матроскопических) испытаниях, и приближается к минимальной. Геометрия индентора, характер нагружения и формула для подсчета чисел твердости такие же, как и при использовании метода Виккерса. Однако нагрузка на индентор на несколько порядков меньше — до 500 гс, соответственно меньше и диагональ отпечатка — до 300 мкм. При измерении микротвердости, особенно в области малых нагрузок, существенно возрастает роль случайных ошибок. Чтобы уменьшить их влияние, проводят многократные испытания с последующей статистической обработкой результатов. Метод позволяет измерять твердость составляющих структурно-неоднородных сплавов, тонких поверхностных слоев или микроскопических включений. К статическим относится метод склерометрии, по к-рому Т. м. определяют царапанием поверхности материала индентором в виде алмазной пирамиды, конуса или шара. Нагрузка на индентор от 0,3 гс до 20 кгс (чаще всего до 500 гс). Т. м. оценивают либо по

нагрузке, необходимой для создания царапины определенной ширины (или глубины), либо по ширине царапины, образующейся при заданной нагрузке на индентор, либо по касательному усилию, необходимому для царапания (протягивания). Так, для правильной четырехгранной пирамиды с углом между противоположными гранями  $136^\circ$  число твердости подсчитывают по формуле  $H_c = 3,708 P/b^2$ , где  $b$  — ширина царапины. При царапании материал испытывает большие деформации вплоть до разрушающих, поэтому связь между числами твердости и пределом прочности на растяжение получается более устойчивой по сравнению с др. видами испытаний на твердость. По той же причине числа твердости  $H_c$  не зависят от предварительного *наклепа*. Исключением являются результаты, полученные с применением индентора сферической формы. Метод царапания используют для оценки св-в очень тонких поверхностных слоев (напр., гальванически осажденных слоев толщиной от 1,7 до 5 мкм), для оценки *износостойкости*, а также для оценки св-в поверхности в различных направлениях. **Динамические методы** применяют для определения динамических характеристик материала, а также в тех случаях, когда использование статических методов нецелесообразно или невозможно (напр., при испытании крупных частей машин или деталей, установленных на станках, при сортировке полуфабрикатов на складе без их перемещения). Одни из них основаны на нанесении отпечатка шариком при ударной нагрузке (твердость определяется как сопротивление материала пластическому деформированию при ударе), другие — в отскоке от материала свободно падающего бойка (метод Шора) или маятника с бойком (твердость определяется как сопротивление материала упругому или упругопластическому деформированию). Практическая ценность этих методов зависит от степени соответствия полученных значений Т. м. наиболее распространенным числам твердости — по Бригеллю или по Виккерсу. В научных целях используют методы определения Т. м. по затуханию колебаний

матяника (в результате его контакта с испытуемым материалом), по сопротивлению абразивному изнашиванию, резанию, сошлифовыванию и др. Лит.: Гогоберидзе Д. В. Твердость и методы ее измерения. М.—Л., 1952; Бетанели А. И. Твердость сталей и твердых сплавов при повышенных температурах. М., 1958; Пиличук Б. И. Современные проблемы теории твердости. В кн.: Исследования в области измерения твердости. М.—Л., 1967; Склерометрия. М., 1968; О'Нелль Г. Твердость металлов и ее измерение. Пер. с англ. М.—Л., 1940; Мотт В. В. Испытание на твердость микровдавливанием. Пер. с англ. М., 1960.

Л. П. Лагутин, [М. Г. Лозинский.]

2) Твердость минералов — свойство минералов сопротивляться деформированию или разрушению при местном силовом воздействии. Для приблизительного определения Т. м. используют метод Мооса, заключающийся в царапании исследуемого минерала острыми краями эталонных минералов (пассивная твердость) или в царапании эталонных минералов исследуемым минералом (активная твердость). Шкала Мооса содержит 10 эталонов, твердость которых (в условных единицах) соответствует их номерам: № 1 — *талик*, № 2 — *гипс*, № 3 — *кальцит*, № 4 — *флюорит*, № 5 — *апатит*, № 6 — ортоклаз, № 7 — *кварц*, № 8 — *топаз*, № 9 — *корунд*, № 10 — *алмаз*. Если, напр., гипс (№ 2) не оставляет царапины на поверхности исследуемого минерала, а кальцит (№ 3) оставляет, то твердость такого минерала считают равной 2,5. Более точные результаты дают методы, основанные на вдавливании разного типа наконечников (инденторов) и измерении отпечатков, образовавшихся при этом, — методы Бриннеля, Роквелла и Виккерса. Значения Т. м. (числа твердости) по этим методам равны частному от деления нагрузки на площадь отпечатка. Наиболее совершенным из них является метод Виккерса, в к-ром индентором служит квадратная алмазная пирамида. Однако нагрузка на этот индентор (от 5 до 120 кгс) настолько велика, что делает метод Виккерса непригодным для измерения твердости малых зерен минералов, отличающихся к тому же высокой *хрупкостью*. В связи с этим на основе метода Виккерса разработан метод микротвердости (твердость

микровдавливания), в к-ром используют нагрузки на индентор до 200 гс, получая отпечатки диагональю менее 250 мкм. Это расширило возможности метода Виккерса и позволило измерять твердость практически всех минералов (в т. ч. эталонов шкалы Мооса). Т. м. по Моосу (минералогическая твердость) и *микротвердость* приблизительно связаны между

собой зависимостью  $M = 0,675 \sqrt[3]{H}$ , где  $M$  — твердость по Моосу;  $H$  — микротвердость. Закономерный характер построения шкалы Мооса, паряду с использованием данных измерения микротвердости, дал возможность разработать современную теорию Т. м., учитывающую все наиболее существенные кристаллохим. параметры вещества. В основе ее лежит ур-ние твердости изодесмических минералов  $M = \alpha K V_K V_A \gamma \beta / d^2$ , где  $\alpha = 15 \div 0,94$  — коэфф., учитывающий силы отталкивания между атомами различной валентности;  $K = 1 \div 2$  — коэфф. прочности связи;  $V_K$  и  $V_A$  — валентности «катиона» и «аниона»;  $\gamma$  — коэфф. плотности упаковки, зависящий от координационного числа атомов (для чисел 4; 6; 8 и 12 коэфф.  $\gamma$  равен соответственно 0,65; 1,0; 1,3 и 1,41);  $\beta = 0,65 \div 0,95$  — коэфф. ослабления прочности связи за счет неучаствующих в хим. связи валентных электронов;  $d$  — межатомное расстояние, Å. От др. физ. свойств измеренная микротвердость отличается неопределенностью, тогда как наибольший не только теоретический, но и практический интерес представляют именно предельные величины (пределы *упругости*, *текучести*, *прочности* и др.). В связи с этим разработан способ пересчета микротвердости, придающий ей характер механ. константы того или иного минерала. Т. м. уменьшается с повышением т-ры и увеличивается с ростом скорости нагружения. Характеризуется *анизотропией*. Числа твердости зависят от кристаллографического символа испытуемой плоскости кристалла (ретикулярная анизотропия твердости) и ориентации на ней отпечатка (полярная анизотропия твердости). Самым чувствитель-

ным способом изучения анизотропии является испытание царапанием, где Т. м. равна отношению нагрузки к квадрату ширины царапины, или к площади контакта наконечника с образцом, или к площади ее проекции. К наиболее твердым относятся такие абразивные материалы, как техн. разновидности корунда и алмаза.

Лит.: Григорович В. К. Об основном методе измерения и расчета твердости. «Заводская лаборатория», 1949, т. 15, № 4; Поваренных А. С. Твердость минералов. К., 1963; Лебедева С. И. Определение микротвердости минералов. М., 1963; Онищенко Н. Я. Вычисление твердости по результатам испытаний на микротвердость. В кн.: Новое в области испытаний на микротвердость. М., 1974.

А. С. Поваренных.

**ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ** — однородные кристаллические вещества, состоящие из двух (или большего числа) компонентов и сохраняющие однородность при изменении соотношения между ними. Различают Т. р. замещения, внедрения и вычитания. В Т. р. замещения (напр., в сплаве меди с никелем) атомы растворяемого компонента занимают места в узлах кристаллической решетки другого компонента (растворителя), образуя общую кристаллическую решетку. Если компоненты замещают друг друга в любых соотношениях, образуется непрерывный ряд растворов. В Т. р. внедрения атомы растворенного компонента внедряются в междоузлия решетки растворителя. Растворы внедрения в металлах образуют, как правило, водород, бор, углерод, азот и кислород. Кремний (диаметр атомов 2,35 Å) образует в металлах с диаметром атомов примерно до 2,5 Å растворы замещения, а в ниобии (диаметр атомов 2,85 Å) — растворы внедрения. Если при сплавлении компонентов появляются Т. р. только для определенных составов, их наз. ограниченными. Атомы компонентов, составляющих Т. р., обычно беспорядочно распределены по узлам (междоузлиям) кристаллической решетки, но иногда при определенной т-ре происходит упорядочение, т. е. возникает решетка менее высокой симметрии. Полностью упорядоченная решетка возникает толь-

ко при определенном (стехиометричном) соотношении концентраций компонентов. Т. р. вычитания наблюдаются в упорядоченных растворах нестехиометричного состава. Так, избыточные атомы алюминия в Т. р. на основе соединения CoAl (структурный тип CsCl) занимают узлы в подрешетке алюминия, оставляя вакантные узлы в подрешетке кобальта. Упорядоченная структура образуется, если атомы различных компонентов сплава взаимодействуют сильнее, чем одинаковые. Энергия межатомного взаимодействия особенно сильно сказывается при пониженной т-ре. Если т-ра повышается, степень дальнего порядка снижается и обращается в нуль при некоторой критической т-ре. Однако различие энергий взаимодействия разных атомов приводит к тому, что даже в неупорядоченных Т. р. (отсутствует дальний порядок) каждый атом оказывается окруженным преим. атомами одного вида. Т. р. в равновесном состоянии содержат точечные дефекты (*вакансии*, междоузельные атомы), снижающие свободную энергию кристалла. Энергия образования вакансий в металлах с гранецентрированной решеткой (меди, золоте, серебре) равна прибл. 1 эв. Концентрация в них вакансий при т-ре, близкой к т-ре плавления, достигает  $10^{-4}$ . Междоузельные атомы возникают, если атом внутри кристалла переходит из узла кристаллической решетки в междоузельное положение; при этом одновременно появляются и вакансии. Точечные дефекты с высокой энергией образования встречаются также в Т. р., находящихся в неравновесном состоянии. Под действием проникающей радиации атомы таких растворов выбиваются из норм. положений, смещенный атом оставляет за собой вакансию, а сам становится междоузельным дефектом. Пластическая деформация также вызывает появление междоузельных атомов и вакансий, что обусловливается взаимодействием *дислокаций* друг с другом. Гомогенность Т. р. нарушают и концентрационные неоднородности. Такие неоднородности (скопления, *сегрегации* одинаковых атомов) образуются, если одноименные атомы взаимодействуют сильнее, чем разнотипные. Уменьшение т-ры часто

приводит в этом случае к распаду Т. р. с выделением новых фаз вследствие их термодинамической неустойчивости. Если быстро охладить (закалить) раствор от т-ры, где он термодинам. устойчив (область однородных Т. р. на *диаграмме состояния* соответствующего сплава), до т-ры, при которой скорость диффузионных процессов невелика, получают метастабильный (пересыщенный) раствор. Пересыщенный Т. р. может существовать при достаточно низкой т-ре длительное время. Нагрев приводит к ускорению его распада, к-рый происходит через несколько промежуточных состояний. На ранних стадиях распада образуются скопления примесных атомов (зоны Гинье — Престона), на более поздних — формируются и выделяются избыточные фазы. Эти процессы известны как *старение металлов* и используются для улучшения их св-в.

*Лит.:* Буйнов Н. Н., Захарова Р. Р. Распад метастабильных пересыщенных твердых растворов. М., 1964; Гинье А. Неоднородные металлические твердые растворы. Пер. с англ. М., 1962; Сивертсен Д. М., Никольсон М. Е. Структура и свойства твердых растворов. Пер. с англ. М., 1964.

*В. В. Кокорин.*

**ТВЕРДЫЕ СПЛАВЫ** — сплавы твердых тугоплавких соединений переходных металлов с более легкоплавкими металлами. Первые сплавы такого типа получены (1923—25) в Германии на основе монокарбида вольфрама с кобальтовой связкой. В СССР Т. с. типа WC — Co (победит) получены в 1929—30. В зависимости от состава карбидных составляющих есть три осн. класса Т. с. (табл. 1 с. 506): сплавы WC — Co (вольфрамовые), сплавы WC — TiC — Co (титановольфрамовые) и сплавы WC — TiC — TaC — Co (титанотанталовольфрамовые). Сплавы WC — Co (марок ВК) — наиболее прочны из всех Т. с., отличаются содержанием кобальта (от 3 до 30%) и размерами зерен карбидной составляющей (WC). В зависимости от содержания кобальта их подразделяют на малокобальтовые (3—8% Co), среднекобальтовые (10—15% Co) и высококобальтовые (20—30% Co). *Твердость* сплавов WC — Co уменьшается с увеличением содержания кобальта, а предел прочности на изгиб возрастает. Заметное влияние оказывает содержание углерода в пределах

двухфазной области WC +  $\gamma$  *диаграммы состояния* вольфрам — кобальт — углерод, поскольку соответственно изменяется состав цементующей фазы (среди сплавов с более высоким содержанием кобальта повышенное значение *прочности* присуще низкоуглеродистым сплавам, а при небольшом количестве связующего металла — высокоуглеродистым). Предел прочности на сжатие сплавов WC — Co (470—300 кгс/мм<sup>2</sup>) снижается с увеличением содержания кобальта, лишь у сплава марки ВК6 он составляет около 500 кгс/мм<sup>2</sup>; их *ударная вязкость* возрастает от 0,16 до 0,5 кгс·м/см<sup>2</sup>. Модуль упругости снижается от 66 000 кгс/мм<sup>2</sup> у сплава марки ВК3 до 48 000 кгс/мм<sup>2</sup> у сплава марки ВК25; коэфф. *теплопроводности* (0,1—0,16 кал/см·сек·град) и уд. *электрическое сопротивление* (около 19 мком·см) практически не зависят от количества связки, а температурный коэфф. линейного расширения возрастает незначительно — от 4 до 6·10<sup>-6</sup> град<sup>-1</sup>, если содержание кобальта увеличивается с 3 до 25%. *Коэрцитивная сила* Т. с. обуславливается степенью паприженности кобальтовой фазы и зависит в основном от ее дисперсности: чем мельче участки (тоньше прослойки) фазы, тем выше коэрцитивная сила. Следовательно, ее значения при одном и том же содержании кобальта указывают на размер зерен карбидной фазы и могут служить косвенным показателем зернистости сплавов. Так, у сплава марки ВК6-М (размер зерен 1 мкм) коэрцитивная сила 200—250 э, у сплава марки ВК6 (1—2 мкм) — 130—160 э, у сплава марки ВК6-В (2—5 мкм) — 75—100 э. При одинаковом размере зерен карбидной фазы повышение содержания кобальта приводит к снижению коэрцитивной силы. Сплавы WC — TiC — Co (марок ТК) отличаются от сплавов WC — Co более высокой *износостойкостью* при несколько меньших значениях прочности. Вследствие этого они лучше сопротивляются образованию «лунки» на передней грани резца, что позволяет резко повысить скорость резания. Осн. их свойства определяются содержанием карбида

титана: с его возрастанием снижается прочность на изгпб, а твердость и износостойкость увеличиваются. Предел прочности на сжатие максимален у сплава марки Т15К6 и составляет 430 кгс/мм<sup>2</sup>, снижаясь с

увеличением содержания карбида титана до 300—310 кгс/мм<sup>2</sup>. Модуль упругости в этом случае несколько возрастает (с 43 000 до 56 000 кгс/мм<sup>2</sup>). Коэфф. теплопроводности сплавов марок ТК примерно в два-три раза меньше коэфф. теплопроводности сплавов марок ВК и составляет около 0,03—0,05 кал/см·сек·град, что

Таблица 1. Химический состав и свойства твердых сплавов

Марка сплава	Содержание основных компонентов в смеси порошков, %				$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$\sigma_{\text{H}}$ , кгс/мм <sup>2</sup> , не менее	HRA, не ме- нее
	WC	TiC	TaC	Co			
Вольфрамовые сплавы							
BK3	97	—	—	3	15,0—15,3	110	89,5
BK3-M	97	—	—	3	15,0—15,3	110	91,0
BK4	96	—	—	4	14,9—15,2	140	89,5
BK4-B	96	—	—	4	14,9—15,2	140	88,0
BK6	94	—	—	6	14,6—15,0	150	88,5
BK6-M	94	—	—	6	14,8—15,1	135	90,0
BK6-OM	92	—	2	6	14,7—15,0	120	90,5
BK6-B	94	—	—	6	14,6—15,0	155	87,5
BK8	92	—	—	8	14,4—14,8	160	87,5
BK8-B	92	—	—	8	14,4—14,8	175	86,5
BK8-BK	92	—	—	8	14,5—14,8	175	87,5
BK10	90	—	—	10	14,2—14,6	165	87,0
BK10-M	90	—	—	10	14,3—14,6	150	88,0
BK10-OM	88	—	2	10	14,3—14,6	140	88,5
BK10-KC	90	—	—	10	14,2—14,6	175	85,0
BK11-B	89	—	—	11	14,1—14,4	180	86,0
BK11-BK	89	—	—	11	14,1—14,4	180	87,0
BK15	85	—	—	15	13,9—14,1	180	86,0
BK20	80	—	—	20	13,4—13,7	195	84,0
BK20-KC	80	—	—	20	13,4—13,7	205	82,0
BK20-K	80	—	—	20	13,4—13,7	155	79,0
BK25	75	—	—	25	12,9—13,2	200	82,0
Титановольфрамовые сплавы							
T30K4	66	30	—	4	9,5—9,8	95	92,0
T15K6	79	15	—	6	11,1—11,6	115	90,0
T14K8	78	14	—	8	11,2—11,6	125	89,5
T5K10	85	6	—	9	12,4—13,1	140	88,5
T5K12	83	5	—	12	13,1—13,5	165	87,0
Титанотанталовольфрамовые сплавы							
TT7K12	81	4	3	12	13,0—13,3	165	87,0
TT8K6	84	8	2	6	12,8—13,3	125	90,5
TT10K8-B	82	3	7	8	13,5—13,8	145	89,0
TT20K9	71	8	12	9	12,0—13,0	130	89,0

Примечания: 1. Цифры после буквы К — содержание кобальта в сплаве, цифры после буквы Т — содержание карбида титана или суммарное содержание карбида титана и тантала (в титанотанталовольфрамовых сплавах), остальное — карбид вольфрама. 2. Буквы после цифр — зернистость карбидной составляющей: М — мелкозернистая (размер зерен 1—2 мкм), ОМ — особомелкозернистая (до 1 мкм), В, ВК и КС — крупнозернистая (2—5 мкм) с различными свойствами исходного карбида вольфрама.



в нек-рой степени отрицательно сказывается при обработке металлов резанием. Температурный коэфф. линейного расширения сплавов WC — TiC — Co несколько выше, чем сплавов WC — Co, и незначительно возрастает с повышением содержания карбида титана (с 5,5 до 6,6·10<sup>-6 град<sup>-1</sup>); увеличивается и удельное электросопротивление — от 25 до 47 мком·см. Сплавы WC—TiC—TaC—Co (марок ТТК), наряду с повышенной эксплуатационной прочностью, также обладают высокой износостойкостью. Введение карбида тантала в эти сплавы практически не приводит к изменению предела прочности на изгиб и твердости при комнатной т-ре, однако при повышенной т-ре (500—700° С) эти характеристики несколько возрастают по сравнению со сплавами, не содержащими карбид тантала. У сплавов WC — TiC — TaC — Co по сравнению с остальными Т. с. более высокие значения усталостной прочности и динамического предела текучести, поэтому они пригодны для эксплуатации при более жестких режимах обработки в условиях ударных нагрузок. Мелкозернистые сплавы WC — Co (типа М) обладают более высокой износостойкостью по сравнению с аналогичными сплавами со среднезернистой структурой. Их область применения — обработка высокопрочных чугунов, закаленных сталей и т. д. Крупнозернистые сплавы (типа В) с различной природой исходного карбида вольфрама и разной пластичностью более эффективны по сравнению с обычными сплавами при оснащении горнобурового инструмента, штампового инструмента в условиях значительных ударных нагруз-</sup>

зок и др. Созданы Т. с. с переменными физико-механическими св-вами. Их основа обладает высокой мех. прочностью и теплопроводностью, а поверхностный слой — повышенной твердостью и износостойкостью. Наиболее широко это реализуется при изготовлении многогранных непереключаемых твердосплавных пластин, механически закрепляемых на резцах. Нанесение на шлифованную поверхность таких пластин износостойких покрытий из карбида, нитрида или карбонитрида титана позволяет резко повысить жаростойкость, твердость, стойкость против образования «лунок» и снизить адгезионную способность режущего материала (см. Адгезия). В результате износостойкость режущего инструмента при чистовой и получистовой обработке сталей возрастает в три-четыре раза по сравнению с износостойкостью аналогичных сплавов без покрытий. Кроме того, к Т. с. относятся безвольфрамовые сплавы на основе карбида и карбонитрида титана с цементирующей связкой из никеля и молибдена (табл. 2). По твердости и прочности эти сплавы приближаются к сплавам WC — TiC — Co. В то же время безвольфрамовые сплавы обладают нек-рыми преимуществами. Так, их жаростойкость в 10—20 раз выше, чем, напр., жаростойкость сплава марки Т15К6 (это обуславливает пониженный коэфф. трения в паре «твердый сплав — сталь»), а т-ра начала схватывания сплавов марок ТН со сталью марки Ст. 45 в вакууме (10<sup>-5</sup> мм рт. ст.) на 150—200° С выше по сравнению с т-рой начала

Таблица 2. Химический состав и свойства безвольфрамовых твердых сплавов

Марка сплава	Содержание компонентов, %			$\rho$ , г/см <sup>3</sup> , не менее	$\sigma_{\text{И}}$ , кгс/мм <sup>2</sup>	$\sigma_{\text{В}}$ , кгс/мм <sup>2</sup>	$E$ , кгс/мм <sup>2</sup>	HRA, не менее
	TiC	Ni	Mo					
ТН-20	79,0	16,0	5,0	5,5	100	350	39 000	90,0
ТН-25	74,0	20,0	6,0	5,7	110	340	40 000	89,0
ТН-30	69,0	24,0	7,0	5,9	120	320	41 000	88,5
ТН-40	61,0	30,0	9,0	6,0	130	300	—	87,0

схватывания сплава марки Т15К6. Однако безвольфрамовые сплавы несколько более хрупки по сравнению со сплавами WC — TiC — Co. Производство т. с. заключается в получении *вольфрамового порошка, кобальтового порошка, молибденового порошка или никелевого порошка*, приготовления порошкообразных карбидов (вольфрама, титана, тантала), смешивании карбидов с кобальтом, формовании смеси, а затем спекании заготовок. В качестве осн. исходных материалов используют вольфрамовый ангидрид  $WO_3$  (или молибденовый ангидрид  $MoO_3$ ), двуокись титана  $TiO_2$ , окись кобальта (или никеля) и порошкообразный металлический тантал. Смеси порошков совместно размалывают в шаровых мельницах, заполненных гидролизным спиртом, в течение 24—96 ч. После размолла спирт удаляют в процессе сушки пульпы, а смесь просеивают. Затем смесь с пластификатором (напр., 5%-ным раствором синтетического каучука в бензине) формуют в заготовки на гидравлических прессах (в разборных пресс-формах) или на пресс-автоматах под давлением 0,8—1,5 тс/см<sup>2</sup>. После сушки (т-ра 160—180° С) заготовки обрабатывают абразивными кругами. Спекание осуществляют в среде защитного (восстановительного) газа или в вакууме, прибегая зачастую к предварительному (в среде водорода при т-ре 700—1000° С) и окончательному (в среде водорода, инертного газа или в вакууме при т-ре 1350—1550° С) спеканию. Окончательную форму заготовкам придать обработкой на электроискровых станках или шлифованием алмазными кругами. Т. с. применяют для изготовления горнобурового и режущего инструмента, а также инструмента для бесстружковой обработки металлов, быстрознашающихся деталей машин, приборов и приспособлений. Для горнобурового инструмента применяют сплавы WC — Co. Особенно эффективно использование сплавов с крупными карбидными зёрнами, способных выдерживать значительное деформирование без разрушения. Из сплавов WC — TiC — Co и WC — TiC — TaC — Co изготавливают в ос-

новном для точения, фрезерования и сверления различных сталей, а из сплавов WC — Co — инструмент для обработки резанием чугунов, цветных металлов, керамики и др. материалов, дающих стружку надлома. Инструмент для бесстружковой обработки металлов и быстрознашающихся детали изготавливают из средне- и высококобальтовых *вольфрама сплавов*. Безвольфрамовые Т. с. — материал для инструмента, применяемого при полустойковой и чистой токарной обработке углеродистых, пержающих сталей, нек-рых цветных металлов и сплавов, а также для износостойких изделий — мерительного инструмента, кондукторных втулок, вытяжных матриц, фильер, матриц пресс-форм и др. Хим. состав и св-ва Т. с. регламентирует ГОСТ 3882—74.

Лит.: Раковский В. С., Самсонов Г. В., Ольхов И. И. Основы производства твердых сплавов. М., 1960; Витрянюк В. К. Эффективность использования безвольфрамовых твердых сплавов в промышленности. «Обмен передовым опытом в автомобилестроении», 1976, № 4; Третьяков В. И. Основы металлургии и технологии производства спеченных твердых сплавов. М., 1976; Киффер Р., Бенезовский Ф. Твердые сплавы. Пер. с нем. М., 1971. В. К. Витрянюк.

**ТЕКСТУРА КЕРАМИКИ** (лат. *textura* — связь, строение) — преимущественная ориентация минеральных агрегатов вдоль одного или нескольких направлений в *керамических материалах*. Текстуру наблюдают визуально или при небольшом увеличении (макротекстура), а также при помощи оптических микроскопов (микротекстура). Ее особенности уточняют методами рентгенографического исследования, предварительно изучая серию дебаграмм, оценивая относительную интенсивность рефлексов от различных плоскостей, а затем с помощью метода построения полюсных фигур устанавливая текстуру. Количественно степень текстурованности оценивают отношением интенсивности отражения текстурированного образца к интенсивности образца без текстуры. Текстура формируется под влиянием габитусных особенностей исходных зерен, пластического деформирования зерен при одностороннем приложении давления во время горячего прессования и др. технологических факторов. Экзоген-

ные текстуры возникают под воздействием внешних сил, эндогенные текстуры — вследствие топохимических процессов в исходных материалах (дегидратации, рекристаллизации в градиентном температурном поле). Текстурированные керамические материалы по магнитным, оптическим, электрическим и др. свойствам отличаются от керамики без текстуры. Иногда текстуру создают искусственно, чтобы улучшить св-ва материалов.

*Лит.:* Перепелицын В. А., Бессонов А. Ф. О структурообразующих процессах в огнеупорах. В кн.: Петрография огнеупоров, шлаков и синтетических минералов. Свердловск, 1968; Волюнец Ф. К., Ананьева Г. В., Смирная Е. П. Ректеноструктурное исследование текстуры оптического керамики КО-1. «Оптико-механическая промышленность», 1971, № 12; Стрелов К. К. Структура и свойства огнеупоров. М., 1972; Исаенко М. П. Определитель текстур и структур руд. М., 1975. А. В. Шевченко.

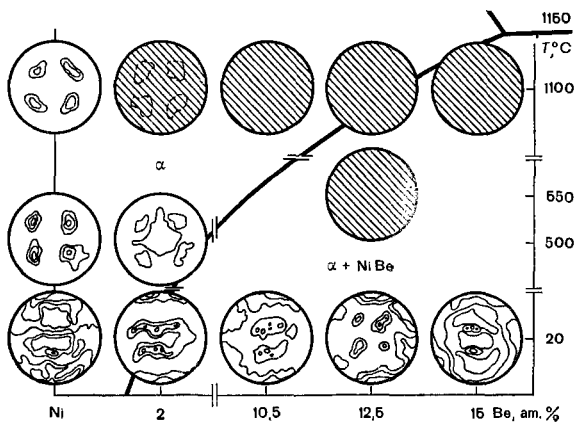
**ТЕКСТУРА МЕТАЛЛА** — преимущественная ориентация кристаллитов (кристаллических зерен) вдоль оси или плоскости симметрии *полукристалла*. Различают Т. м. аксиальную, при к-рой кристаллиты ориентируются относительно центра (оси) симметрии, и плоскую — с ориентацией кристаллов относительно особой плоскости и особого в ней направления. Аксиальная текстура наблюдается, напр., в металлической проволоке после пластического деформирования (текстура деформации) или *рекристаллизационного отжига* (текстура рекристаллизации). Возникает она при *кристаллизации* металлов из жидкой или газовой фазы и при их взаимодействии с химически активными средами, напр. при *коррозии металлов*. Плоская текстура характерна для прокатанных металлов, при ее описании учитывают не только плоскость, но и направление прокатки, т. е. оперируют понятием *полной* Т. м., к-рую часто называют текстурой прокатки. Полная Т. м. образуется при гомогенном распаде пересыщенных *твердых растворов* (см. *Старение металлов*), а также при *мартенситных превращениях*. Наличие текстуры в поликристаллических металлах с кубической решеткой приводит к *анизотропии* гл. обр. мех. и магн. свойств, а в металлах с гексагональной или тетрагональной ре-

шеткой, кроме того, к анизотропии *электропроводности*, *теплопроводности*, *коэфф. термического расширения* и оптических св-в. Т. м. исследуют гл. обр. с помощью *рентгеноструктурного анализа*, используя полные фигуры. Текстуру оптически анизотропных металлов (с гекса- или тетрагональной симметрией), а также некоторых металлов с кубической решеткой после анодного *окисления* или *цветового травления* иногда определяют методом оптической поляризационной микроскопии (см. *Металлографический анализ*). Для определения текстуры *ферромагнитных материалов* прибегают и к магнитным методам (напр., методу магнитного зонда). Текстура деформации металлов зависит от вида, степени и т-ры деформирования, а также от типа кристаллической решетки и энергии дефектов упаковки. Если металлы с объемноцентрированной кубической решеткой деформировать одноосным растяжением, волочением через фильеры или *экструзией*, возникает простая аксиальная текстура; при этом кристаллографическое направление  $\langle 110 \rangle$  совпадает с геометрической осью образца, и совершенство текстуры растет со степенью деформации. Если металлы с объемноцентрированной кубической решеткой сжимать, возникает двойная аксиальная текстура с осн. компонентами  $\langle 111 \rangle$  и  $\langle 100 \rangle$ . Прокатка металлов с объемноцентрированной решеткой приводит к образованию сложной текстуры с осн. компонентами при высоких степенях деформации  $\{001\} < 110 > + \{112\} \langle 110 \rangle$ . При меньших степенях и повышенных т-рах деформирования наблюдается более широкий набор ориентаций. Металлы с границентрированной кубической решеткой, деформированные сжатием, имеют аксиальную текстуру  $\langle 110 \rangle$ , но со значительным рассеянием. В процессе растяжения, волочения или экструзии возникает сложная аксиальная текстура с компонентами  $\langle 111 \rangle + \langle 100 \rangle + \langle 121 \rangle$ . По мере снижения энергии дефектов упаковки в ряду алюминий — никель — медь — серебро интенсивность компонента  $\langle 100 \rangle$  рас-

тет, что обусловливается уменьшением влияния поперечного скольжения винтовых компонентов *дислокаций* и развитием деформационных двойников (см. *Двойниковая структура*). Дальнейшее снижение энергии дефектов упаковки, облегчая зарождение двойников, вместе с тем затрудняет их рост, и интенсивность компонента снова уменьшается. Текстуры прокатки металлов с границей деформационной кубической решеткой довольно сложны и описываются ориентациями с непрерывным разбросом в ряду  $(110) [1\bar{1}2] \rightarrow (153) [1\bar{1}2] \rightarrow (362) [347] \rightarrow (121) [111]$ , причем интенсивность компонентов возрастает вдоль этого ряда по мере увеличения энергии дефектов упаковки и т-ры деформирования. Легирование металлов с границей деформационной кубической решеткой, к-рые отличаются высокой энергией дефектов упаковки, приводит к уменьшению энергии дефектов упаковки и развитие текстуры в обратном направлении ряда (рис.). В металлах с гексагональной решеткой при волочении и экструзии часто развивается аксиальная текстура  $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ . Иногда наблюдается и ориентация плоскости базиса кристаллов под некоторым углом к оси образца. Текстура прокатки — обычно двойная внебазисная типа  $(0001) \pm \alpha [10\bar{1}0]$  с отклонением полюсов базиса от нормали к плоскости прокатки в направлении

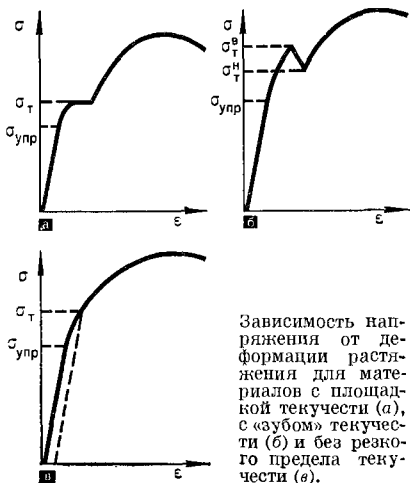
последней. Угол  $\alpha$  зависит от отношения осей  $c/a$  в элементарной ячейке кристалла. Металлы со структурой, близкой к гексагональной плотной упаковке ( $c/a = 1,63$ ), развивают текстуру прокатки, сходную с базисной. Увеличение степени деформации сопровождается совершенствованием текстуры прокатки металлов с гексагональной решеткой без изменения характера текстуры, а повышении т-ры прокатки приводит к постепенному рассеянию направления  $\langle 1010 \rangle$  в направлении прокатки и замене его направлением  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ . Текстура рекристаллизации может совпадать с текстурой деформации (у металлов с обьепоцентрированной решеткой — с небольшим поворотом вокруг направления прокатки) или совершенно отличаться от нее (особенно текстура вторичной рекристаллизации). При собирательной рекристаллизации, старении сплавов или ячеистом распаде твердого раствора может произойти практически полное рассеяние текстуры (см. рис.). Сочетание деформирования и рекристал. отжига обеспечивает нужную степень и требуемый тип текстуры.

Лит.: Кудрявцев И. П. Текстуры в металлах и сплавах. М., 1965; Бабаряко А. А. Развитие текстуры в металлах и сплавах при деформации и рекристаллизации. В кн.: Металловедение и термическая обработка. М., 1969; Структура и свойства текстурованных металлов и сплавов. М., 1969; Лариков Л. Н., Боримская С. Т., Жолудь В. В. Текстуры прокатки металлов с ГЦК решеткой. «Металлофизика», 1976, в. 66; Вассерман Г., Гревен И. Текстуры металлических материалов. Пер. с нем. М., 1969. Л. Н. Лариков.



Изменение текстуры никельбериллиевых сплавов в зависимости от концентрации легирующего элемента после деформирования прокаткой на 90 % (нижний ряд полюсных фигур) и рекристаллизационного отжига.

ТЕКУЧЕСТЬ — свойство материала пластически деформироваться при неизменяющейся нагрузке, несколько превышающей предел упругости. На диаграммах растяжения (рис.) наступление Т. часто фиксируется в виде площадки текучести, возникающей при напряжениях, соответствующих пределу текучести  $\sigma_T$  (рис., а). В этом случае напряжение остается постоянным, несмотря на увеличение пластической деформации. У мн. металлов с объемноцентрированной кубической решеткой, содержащих небольшое количество примесей (напр., у малоуглеродистых сталей. См. *Углеродистая сталь*), наступление Т. связано с образованием «зуба» текучести (рис., б). В этом случае при повышении напряжения вплоть до верхнего предела текучести  $\sigma_T^B$  пластическая деформация увеличивается незначительно; затем напряжение понижается до нижнего предела текучести  $\sigma_T^H$ , хотя пластическая деформация продолжает увеличиваться. Однако у большинства поликристаллических металлов (сплавов) нет резкого предела текучести, и у них после достижения предела упругости постепенно накапливается (в процессе деформационного упрочнения) пластическая деформация (рис., в). В таком случае прибегают к определению условного предела текучести по величине заданной пластической деформации



(обычно 0,2—0,3%). У конструкционных сталей (см. *Конструкционные материалы*) невысокой и средней прочности (после отжига, нормализации, высокого отпуска), у мн. алюминия сплавов и титана сплавов условные пределы текучести при растяжении и сжатии практически не отличаются. Так, у закаленной и отпущенной при  $t\text{-ре } 500^\circ\text{C}$  стали марки 30ХГСА условный предел текучести при растяжении равен 105 кгс/мм<sup>2</sup>, а при сжатии — 106 кгс/мм<sup>2</sup>; у естественно состаренного сплава алюминия марки Д16 условный предел текучести при растяжении равен 30 кгс/мм<sup>2</sup>, а при сжатии — 32 кгс/мм<sup>2</sup>; у отожженного сплава титана марки ВТ1 условный предел текучести при растяжении равен 40 кгс/мм<sup>2</sup>, а при сжатии — 42 кгс/мм<sup>2</sup>. Текучесть деформируемых металлов (сплавов) макроскопически проявляется в возникновении и распространении на поверхности полос Чернова — Людерса. Кристаллы пластически деформируются преим. вследствие скольжения, хотя иногда возможно течение по механизму двойникования. Т. металлов обуславливается разблокировкой и движением дислокаций. Появление «зуба» текучести связано с закреплением дислокаций атомами примесей, диффундирующих к дислокациям. Т. металлов зависит как от типа структуры, так и от размера зерна. У сравнительно чистых металлов предел текучести зависит от величины зерна:  $\sigma_T^H = \sigma_0 + kd^{-1/2}$ , где  $\sigma_0$  и  $k$  — характеристики металла;  $d$  — средний размер зерна. С повышением  $t\text{-ры}$  испытания или уменьшением скорости нагружения Т. увеличивается. Исключения из этого правила связаны с проявлением деформационного старения, обратимой водородной хрупкости и др. специфическими явлениями охрупчивания. На Т. влияет также характер напряженного состояния при нагружении. Так, весьма хрупкие в обычных условиях материалы (гранит, закаленная инструментальная сталь, чугун) становятся пластичными и подвержены Т. при напряженном состоянии, близком к всестороннему сжатию.

С переменной знака нагружения пластически деформированные металлы обнаруживают Т. при напряжении более низком, чем предел текучести в направлении предварительного нагружения (эффект Баушингера). Т. — важное технологическое св-во материалов, определяющее их способность поддаваться обработке давлением при формообразовании полуфабрикатов (металлургия), а также конструктивных элементов и деталей машин (строительная индустрия и машиностроение). Чтобы определить способность металлов к Т. при холодной вытяжке, прибегают к испытаниям типа *технологической пробы* (испытаниям на загиб, на выдавливание, на расщепливание и др.). Т. металла в местах расположения дефектов и конструктивных источников концентрации напряжений способствует распределению и релаксации напряжений. Локальная поверхностная Т. при поверхностном наклепе приводит к возникновению системы остаточных напряжений, обеспечивающей повышение выносливости при циклических нагрузках. Вместе с тем в процессе эксплуатации ответственных деталей машин Т., как правило, недопустима, и ее стараются избежать, ограничивая при расчетах допустимые напряжения пределом упругости. К особым мерам предосторожности против Т. прибегают в различного вида пружинах. К вредным последствиям Т. относятся также процессы деформационного старения, иногда проявляющиеся в изделиях, подвергнутых глубокой вытяжке.

Лит.: Фридман Я. Б. Механические свойства металлов, ч. 1—2. М., 1974; Над а и А. Пластичность и разрушение твердых тел. Пер. с англ. М., 1954; Физическое металловедение, в. 3. Пер. с англ. М., 1968; Макклиток Ф., Аргон А. Деформация и разрушение материалов. Пер. с англ. М., 1970. О. Н. Романов.  
**ТЕЛЛУР** [Tellurium; от лат. tellus (telluris) — Земля], Те — хим. элемент VI группы периодической системы элементов; ат. н. 52, ат. м. 127,60. Блестящее серебристо-серое хрупкое вещество с металлическим блеском. В соединениях проявляет степени окисления —2, +4 и +6. Природный Т. состоит из восьми стабильных изотопов с массовыми числами 120, 122 —

126, 128 и 130. Известны 16 радиоактивных изотопов с периодом полураспада от 2 мин до 154 дней. Наиболее распространены тяжелые изотопы с массовыми числами 128 и 130. Т. открыл (1782) венг. исследователь Ф. Мюллер фон Рейхенштейн. Т. относится к рассеянным редким элементам, его содержание в земной коре  $10^{-7}\%$ . Содержится во многих минералах с золотом, серебром, платиной, медью, железом, свинцом, висмутом, в сульфидных минералах. Кристаллическая решетка Т. гексагональная с периодами  $a = 4,4570 \text{ \AA}$  и  $c = 5,9290 \text{ \AA}$ . Плотность (т-ра  $20^\circ \text{C}$ )  $6,22 \text{ г/см}^3$ ;  $t_{\text{пл}} 449,5^\circ \text{C}$ ;  $t_{\text{кип}} 990 \pm 2^\circ \text{C}$ . Известна «аморфная» модификация Т. (порошок темно-коричневого цвета), необратимо переходящая в кристаллическую при нагревании. Температурный коэфф. линейного расширения поликристаллического Т. ( $16-17$ )  $10^{-6} \text{ град}^{-1}$ , коэфф. теплопроводности (т-ра  $20^\circ \text{C}$ )  $0,014 \text{ кал/см} \times \times \text{сек} \cdot \text{град}$ ; удельная теплоемкость (т-ра  $25^\circ \text{C}$ )  $0,048 \text{ кал/г} \cdot \text{град}$ . Т. — полупроводник с шириной запрещенной зоны  $0,34 \text{ эв}$ . Электропроводность Т. зависит от чистоты и степени совершенства кристалла. В наиболее чистых образцах она равна  $\sim 0,02 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ . Подвижность электронов  $1700$ , подвижность дырок  $1200 \text{ см}^2/\text{в} \cdot \text{сек}$ . При плавлении Т. переходит в металлическое состояние. Т. диамагнитен, удельная магнитная восприимчивость —  $0,3 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$  (при комнатной т-ре). Твердость по шкале Мооса  $2,0-2,5$ ; ср. микротвердость  $58 \text{ кгс/мм}^2$ ; модуль поорм. упругости  $4200 \text{ кгс/мм}^2$ ; коэфф. сжимаемости (т-ра  $30^\circ \text{C}$ )  $1,5 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{кгс}$ . Монокристаллы Т. с ориентацией по (0001) хрупко разрушаются при напряжении  $14 \text{ кгс/мм}^2$ . По хим. св-вам Т. напоминает серу и селен, но менее активен. При комнатной т-ре не окисляется на воздухе, при нагревании сгорает с образованием двуокиси  $\text{TeO}_2$  — белого кристаллического вещества, мало растворимого в воде. Известны также окислы  $\text{TeO}$  и  $\text{TeO}_3$ , менее устойчивые, чем  $\text{TeO}_2$ . При обычных условиях Т. очень медленно взаимодействует с водой с выделением водорода и образованием

$\text{TeO}_2$ . Мелкораздробленный Т. растворяется в холодной концентрированной серной к-те с образованием раствора  $\text{TeSeO}_3$  красного цвета; при разбавлении водой протекает обратная реакция с выделением теллура. Т. растворяется в азотной к-те с образованием теллуристой к-ты  $\text{H}_2\text{TeO}_3$ , в разбавленной соляной к-те растворяется слабо. В щелочах Т. растворяется медленно. С водородом образует теллуристый водород  $\text{H}_2\text{Te}$  — бесцветный газ с неприятным запахом, конденсирующийся при  $t$ -ре  $-2^\circ\text{C}$  и затвердевающий при  $t$ -ре  $-51,2^\circ\text{C}$ , нестойкое соединение, легко разлагающееся под действием даже слабых окислителей. Стабильных при обычных условиях сульфидов Т. не образует, соединение  $\text{TeS}_2$  устойчиво при  $t$ -ре до  $-20^\circ\text{C}$ . С селеном Т. образует непрерывные *тв селеном раст-воры*. Известны галогениды состава  $\text{TeX}_6$  (только фторид),  $\text{TeX}_4$  и  $\text{TeX}_2$ , к-рые получают непосредственным взаимодействием элементов. При комнатной  $t$ -ре все галогениды — твердые вещества, частично разлагающиеся водой; только  $\text{TeF}_6$  — бесцветный газ с неприятным запахом. При нагревании Т. реагирует со многими металлами, образуя *теллуриды*. Сырьем для получения Т. служат шламы медноникелевого и сернокислотного произ-ва, а также продукты, получаемые при рафинировании свинца. Анодные шламы перерабатывают кислотным или щелочным способом, переводя Т. в четырехвалентное состояние и затем восстанавливая его сернистым газом из растворов в концентриров. соляной к-те либо электролитически. Кроме того, материалы, содержащие Т., можно перерабатывать хлорным методом. Т. высокой чистоты получают *сублимацией* и *зонной перекристаллизацией* (наиболее эффективный способ глубокой очистки, позволяющий получать вещество чистотой 99,9999%). Соединения Т. токсичны, их действие на организм человека подобно действию соединений селена и мышьяка. Наиболее сильным ядом является теллуристый водород. Предельно допустимая концентрация Т. в воздухе  $0,01 \text{ мг/м}^3$ . Т. применяют при вулканизации каучука, в произ-ве свинцовых кабелей (добавка до 0,1% Те улучшает мех. св-ва свинца). Соеди-

нения Т. используют в стекольной пром-сти (для окраски стекла и фарфора) и в фотографии. Широкое применение получил Т. в синтезе полупроводниковых соединений. Соединения Т. — основной материал для произ-ва термоэлементов.

*Лит.:* Иоффе А. Ф. Физика полупроводников. М. — Л., 1957; Чижигов Д. М., Счастливый В. П. Теллур и теллуриды. М., 1966; Кудрявцев А. А. Химия и технология селена и теллура. М., 1968; Некрасов Б. В. Основы общей химии, т. 1—2. М., 1973.

Н. Х. Абрикосов.

**ТЕЛЛУРИДЫ** — соединения *теллура* с электроположительными элементами, гл. обр. с металлами. Впервые такие соединения (Т. олова, свинца, серебра, золота, висмута и сурьмы) получил (1906—1910) франц. исследователь Пелабон. Т. кристаллизуются чаще всего в структурах типа  $\text{ZnS}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NiAs}$ ,  $\text{CaF}_2$ , тетрапмита,  $\text{FeS}_2$  и  $\text{CdJ}_2$ . Встречаются в виде природных минералов гессита  $\text{Ag}_2\text{Te}$ , калаверита  $\text{AuTe}_2$ , мелонита  $\text{NiTe}_2$ , риккардита  $\text{Cu}_4\text{Te}_3$ , теллуровисмута  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  и др. Щелочные металлы, медь и серебро образуют с теллуром нормальные Т. типа  $\text{M}_2\text{Te}$ , являющиеся солями теллуrowодородной к-ты  $\text{H}_2\text{Te}$ . Щелочноземельные металлы, кремний и элементы подгруппы германия образуют Т. типа  $\text{MTe}$ . Алюминий, фосфор и элементы подгруппы галлия и мышьяка образуют Т. типа  $\text{M}_2\text{Te}_3$ . Известны полителлуриды — соединения, содержащие полиионы  $(\text{Te} - \text{Te})_x^{2-}$ ,  $\text{Na}_2\text{Te}_x$ ,  $\text{CeTe}_2$ ,  $\text{MnTe}_2$ . Редкоземельные элементы,  $d$ -переходные металлы и актиноиды образуют большое число теллуридов. Кроме соединений с простым соотношением компонентов (типа  $\text{MTe}$ ,  $\text{M}_3\text{Te}_4$ ,  $\text{M}_2\text{Te}_3$  и  $\text{MTe}_2$ ), есть более сложные соединения, напр. Т. лантана, церия, празеодима и неодама состава  $\text{M}_4\text{Te}_7$ ,  $\text{M}_2\text{Te}_5$  и  $\text{M}_4\text{Te}_{11}$ . Многие Т. переходных металлов — соединения переменного состава с широкими областями гомогенности, напр. от  $\text{NiTe}$  до  $\text{NiTe}_2$ . Для Т. характерно разнообразие типов хим. связи от преим. ионно-ковалентной ( $\text{Li}_2\text{Te}$ ,  $\text{K}_2\text{Te}$ ) до металлически-ковалентной (Т. переходных металлов). Монокристаллы Т. редкоземельных элементов окрашены

в различные цвета: напр., LaTe, NdTe и CeTe — в фиолетовый разных оттенков; GdTe — в темно-синий; SmTe — в темно-серый. Т. элементов III—V групп периодической системы — темно-серого цвета с неярко выраженным металлическим блеском; Т. кадмия — золотистого цвета. Т. элементов II—V групп периодической системы устойчивы на воздухе, при нагревании медленно окисляются. Соляная и серная к-ты разрушают их с выделением водородных соединений теллура, под действием азотной к-ты они легко окисляются. Теллуриды *d*-переходных и редкоземельных металлов, особенно полителлуриды, разлагаются на влажном воздухе и при взаимодействии с к-тами, при нагревании быстро окисляются. Т., состав к-рых отвечает правилу нормальной валентности, а также полителлуриды — полупроводники (см. *Полупроводниковые материалы*). Среди Т. переходных металлов есть ферромагнетики ( $\text{Cr}_{1-x}\text{Te}$ ) и антиферромагнетики (MnTe). Т. получают: непосредственным сплавлением компонентов в инертной среде, взаимодействием  $\text{H}_2\text{Te}$  с металлами или их оксидами при высокой т-ре, действием на металлы паров Т., осаждением из растворов солей при пропускании  $\text{H}_2\text{Te}$ , восстановлением солей теллуристой к-ты водородом. Разработаны методы получения монокристаллов полупроводниковых теллуридов. Т. висмута и сурьмы применяют в термогенераторах, эксплуатируемых в области т-р 300—600 К, и холодильных устр-вах для создания т-рного интервала 300—200 К. Сплавы на основе Т. свинца, олова и германия используют в термогенераторах, эксплуатируемых при т-ре 600—1000 К. Перспективными материалами для высокотемпературных термогенераторов являются Т. редкоземельных элементов. Т. кадмия и цинка используют в приборах электронной техники. Сплавы Т. ртути с Т. кадмия — узкозонные полупроводниковые материалы, применяемые в фотоприемниках, эксплуатируемых в далекой инфракрасной области спектра.

Лит.: Чижиков Д. М., Счастливый В. П. Теллур и теллуриды. М., 1966;

Халькогениды, в. 1—3. К., 1967—74; Абрикосов Н. Х., Шелимова Л. Е. Полупроводниковые материалы на основе соединений  $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$ . М., 1975; Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе. М., 1975; Ярембаш Е. И., Елисеев А. А. Халькогениды редкоземельных элементов. М., 1975.

## ТЕМПЕРАТУРОВОДНОСТЬ —

1) Температуропроводность материалов — свойство материалов изменять температуру при нестационарных тепловых процессах. Определяется коэфф. температуропроводности  $k$ , связывающим скорость изменения т-ры  $\partial T/\partial \tau$  ( $T$  — т-ра;  $\tau$  — время) с характером пространственного распределения т-ры в материале:

$$\partial T/\partial \tau = k (\partial^2 T/\partial x^2 + \partial^2 T/\partial y^2 + \partial^2 T/\partial z^2).$$

Этот коэфф., названный Дж.-К. Максвеллом коэфф. температуропроводности, а У. Томсоном (Кельвином) — коэфф. тепловой (термической) диффузии, характеризует изменение т-ры единицы объема материала, зависящее от количества тепла, протекающего в единицу времени через единицу поверхности в слое единичной толщины при единичной разности т-р на его поверхностях. Различают коэфф. Т. м. изохорный  $k_v = \lambda/c_v \rho = \lambda/(\partial u_v/\partial T)_v$  и изобарный  $k_p = \lambda/c_p \rho = \lambda/(\partial H_v/\partial T)_p$  ( $\lambda$  — коэфф. теплопроводности;  $c_v$  и  $c_p$  — теплоемкость соответственно при пост. объеме и пост. давлении;  $u_v$  — объемная концентрация внутренней энер-

## Коэффициенты температуропроводности материалов

Материал	Коэффициент температуропроводности, $\text{м}^2/\text{с}$	Материал	Коэффициент температуропроводности, $\text{м}^2/\text{с}$
Серебро	$610 \cdot 10^{-3}$	Чугун	$46,5 \cdot 10^{-3}$
Медь	$412,0 \cdot 10^{-3}$	Сталь мар. Ст. 45	$38,2 \cdot 10^{-3}$
Алюминий	$314,0 \cdot 10^{-3}$	Кварц	$12,3 \cdot 10^{-3}$
Олово	$139,0 \cdot 10^{-3}$	Кирпич	$6,0 \cdot 10^{-3}$
Никель	$82,5 \cdot 10^{-3}$	Бетон	$1,47 \cdot 10^{-3}$
Бронза	$56,0 \cdot 10^{-3}$	Асбест лиг. стовой	$0,712 \cdot 10^{-3}$



гии;  $H_v$  — объемная концентрация энталпии;  $k_v \nabla u_v = k_p \nabla H_v$ , где  $\nabla$  — оператор Лапласа). У твердых материалов коэфф.  $k_v$  и  $k_p$  отличаются мало; обычно принимают  $k = k_v = k_p$ . Коэфф. Т. м. является коэфф. диффузии внутренней энергии ( $k_v$ ) или энталпии ( $k_p$ ). У анизотропных материалов (см. *Анизотропия*) коэфф. коэффициенты Т. м. по осн. направлениям являются компонентами тензора второго ранга. Коэфф. Т. м. учитывают при расчете нагрева и охлаждения материала (продолжительности процесса и температурного распределения). Чем больше коэфф. Т. м. при постоянных коэфф. теплопроводности и теплоемкости, тем быстрее процесс. Зависимости коэфф. Т. м. от т-ры объясняются теми же физ. явлениями, к-рые обуславливают закономерности изменения теплопроводности и теплоемкости. Коэфф. Т. м. (табл.) вычисляют по известным коэфф. теплопроводности, теплоемкости и плотности материала или определяют на спец. приборах, где используют данные термометрирования образцов простейшей формы, нагреваемых (либо охлаждаемых) в условиях поддержания определенных граничных условий теплообмена. Использование методов нестационарной теплопроводности (методов регулярного теплового режима, квазистационарных и др. нестационарных режимов) обусловлено тем, что коэфф. Т. м. является характеристикой нестационарных тепловых процессов. Лит.: Чудновский А. Ф. Теплофизические характеристики дисперсных материалов. М., 1962; Лыков А. В. Теория теплопроводности. М., 1967; Карслоу Г., Егер Д. Теплопроводность твердых тел. Пер. с англ. М., 1964.

Г. Н. Третьяченко.

2) Температуропроводность горных пород — свойство горных пород изменять температуру при нестационарных тепловых процессах. Определяется коэфф. температуропроводности  $k$ , характеризующим скорость выравнивания т-ры в породе или скорость распространения изотермической поверхности. Этот коэфф. связан с теплопроводностью  $\lambda$  и объемной теплоемкостью породы  $C$  зависимостью  $k = \lambda/C$ . Т. г. п. зависит от состава и внутренней структуры по-

роды. Коэффициент температуропроводности известняка  $1,80 \cdot 10^{-3}$  м<sup>2</sup>/ч, песчаника —  $2,16 \cdot 10^{-3}$ , гранита —  $2,16 \div 2,52 \cdot 10^{-3}$ , мрамора —  $3,24 \times 10^{-3}$ , кварцита —  $4,32 \div 5,40 \times 10^{-3}$  м<sup>2</sup>/ч. Коэфф. температуропроводности измеряют по скорости распространения теплового импульса в породе, применяя в основном нестационарные методы — мгновенного источника или монотонного нагрева. Лит.: Чудновский А. Ф. Теплофизические характеристики дисперсных материалов. М., 1962; Сергеев О. А. Метрологические основы теплофизических измерений. М., 1972; Справочник физических констант горных пород. Пер. с англ. М., 1969. Р. И. Кутас.

**ТЕНАРДИТ** [по имени франц. химика Л. Тенара (L. Thenard)],  $\text{Na}_2[\text{SO}_4]$  — минерал класса *сульфатов*. Известны пять полиморфных модификаций  $\text{Na}_2[\text{SO}_4]$ . Хим. состав (%):  $\text{Na}_2\text{O}$  — 43,7;  $\text{SO}_3$  — 56,3. Иногда содержит примесь окиси калия. Структура островная, сингония ромбическая, вид симметрии ромбоидошпиральный. Образует зернистые агрегаты, плотные кристаллические массы, корочки, иалеты, реже — кристаллы, имеющие бипирамидальный и призматический габитус, таблитчатый и пластинчатый облик. Основные формы: {111}, {001} и {110}. Иногда кристаллы сростаются в друзы. Часты двойники по (110), образующие крестоподобные сростания, а также по (011), как у *гипса*. Спайность по (010) совершенная, по (101) средняя (см. *Спайность минералов*). Плотность 2,664 г/см<sup>3</sup>. Твердость 2,5—3. Т. обычно бесцветный, иногда желтоватый, красноватый; мех. примеси окрашивают его в серый до черного цвет (см. *Цвет минералов*). Блеск стеклянный до смолистого (см. *Блеск минералов*). Излом неровный до занозистого (см. *Излом минералов*). Прозрачный. В проходящем свете бесцветный. Двухосный, положительный;  $2V = 82^\circ 35'$ . Показатели преломления:  $n_g = 1,485$ ;  $n_m = 1,479$ ;  $n_p = 1,464$ ;  $n_g - n_p = 0,021 - 0,013$ . Легко растворим в воде. Образуется в соляных озерах в результате осаждения из пересыщенных растворов при т-ре выше  $32,5^\circ \text{C}$ , а при наличии

хлористого натрия — и при более низкой т-ре (до 13,5° С). Пост. спутник Т. — мирабилит, образующийся в зимнее время. Летом в результате дегидратации мирабилита возникает тенардит. В ископаемых соляных месторождениях Т. обычно встречается в ассоциации с мирабилитом, астраханитом, галитом, гипсом, боратами, а также в виде выцветов, в продуктах фумарол. Образует плотные кристаллические массы, прослой, линзы. Т. получают из водных растворов при т-ре 50° С. Используют в стекольном, содовом и др. произ-вах.

Лит.: Дзенс-Литовский А. И. Методы комплексного исследования и разведки соляных месторождений (соляных озер). Л., 1957; Бетехтин А. Г. Курс минералогии. М., 1961; Лазаренко Е. К. Курс минералогии. М., 1971; Дана Дж. Д. [и др.]. Система минералогии, т. 2, полутом 1. Пер. с англ. М., 1953; Винчелл А. Н., Винчелл Г. Оптические свойства искусственных минералов. Пер. с англ. М., 1967.

Е. П. Сляко.

**ТЕНЕВОЙ МЕТОД ДЕФЕКТОСКОПИИ** — метод *дефектоскопии*, основанный на ослаблении дефектами интенсивности упругих колебаний ультразвуковой частоты; один из методов *ультразвуковой дефектоскопии*. Впервые применен (1928) сов. исследователем С. Я. Соколовым. Для осуществления контроля в исследуемое изделие с одной стороны вводят ультразвуковые колебания (импульсные, непрерывные с частотной модуляцией или без нее), используя различные излучатели (напр., облучающую головку). С другой стороны изделия с помощью датчика, установленного напротив излучателя, регистрируют интенсивность этих колебаний, прошедших через толщу материала. Если на пути колебаний окажется дефект, то часть их отразится, и интенсивность колебаний, поступающих на датчик, уменьшится. Для Т. м. д. используют дефектоскопы типа УЗД, ДУК и др. Т. м. д. применяют для обнаружения *расслоений*, инородных включений, раковин и др. дефектов в металлах, бетоне и т. д.

Лит.: Соколов В. С. Дефектоскопия материалов. М.—Л., 1961; Денель А. К. Дефектоскопия металлов. М., 1972. А. Ф. Богданова, С. А. Божко.

**ТЕПЛОЕМКОСТЬ** — 1) Теплоемкость материалов — отношение количества тепла, подводимого к материалу при бесконечно малом изменении его состояния в каком-либо процессе, к соответствующему изменению температуры материала. Определяет количество тепла, поглощаемого материалом при нагревании на 1° С. Отношение Т. м. к единице количества материала наз. удельной теплоемкостью. Удельная Т. м. бывает массовой (отнесенной к 1 кг), объемной (отнесенной к единице объема) и молярной (отнесенной к одному молю). Т. м. — характеристика бесконечно малого процесса, происходящего в материале. Чтобы тело из состояния  $T$  перешло в состояние  $T + \Delta T$ , в соответствии с ур-нием Гиббса, необходимо разное количество тепла  $\delta Q$  в зависимости от характера процесса, поскольку подведенное тепло частично расходуется на совершение мех. работы, изменение физ. или хим. состояния. Следовательно, характеризуя Т. м., оговаривают, какому термодинамическому процессу она соответствует. Обычно для материалов, в к-рых нет хим., фазовых и др. переходов, свойственны Т. м. изобарная ( $c_p$ ) и изохорная ( $c_v$ ). Для твердых материалов  $c_p \approx c_v + 0,0214 c_v^2 T/T_{пл}$ , где  $T_{пл}$  — т-ра плавления. Зависимость  $c_v$  твердых материалов от т-ры при сравнительно высоких ее значениях можно получить из уравнения Эйнштейна  $c_v = 3R (h\nu/kT)^2 \exp(h\nu/kT)/[\exp(h\nu/kT) - 1]^2$ , где  $R$  — газовая постоянная;  $h$  — постоянная Планка;

#### Изобарная теплоемкость материалов

Материал	$c_p$ , ккал кг · град	Материал	$c_p$ , ккал кг · град
Свинец	0,030	Чугун	0,119
Олово	0,054	Кирпич	0,177
Серебро	0,057	Асбест листовой	0,195
Медь	0,092	Кварц	0,20
Вронза	0,092	Алюминий	0,215
Никель	0,109	Бетон	0,22
Сталь мар- ки Ст. 45	0,117		

$\nu = 2,8 \cdot 10^{12} \sqrt{V / \mu V^{2/3}}$  ( $\mu$  — молекулярная масса,  $V$  — объем моля);  $k$  — постоянная Больцмана;  $T$  — абс. т-ра. На практике для материалов, нагреваемых до очень высоких т-р, пользуются зависимостью  $c_p = a + bT + c'/T^2$ , где  $a$ ,  $b$  и  $c'$  — эмпирические коэффициенты. При низких т-рах из ур-ния Дебая следует:  $c_v \approx 78 (kT/h\nu_m) = CT^3$ , где  $\nu_m$  — максимально разрешенная частота. Т. м. изобарная (табл.) и изохорная твердых материалов практически не зависят от давления. Т. м. обычно определяют в калориметрах, используя различные методы: напр., метод смешивания, основанный на анализе ур-ний теплового баланса тепловой системы, состоящей из исследуемого образца и эталонной жидкости; метод, основанный на сравнении температурного хода нагреваемого исследуемого и эталонного тел; метод адиабатического калориметра, исключающий тепловые потери в окружающую среду и учитывающий количество подводимого тепла и изменение т-ры в начале и конце опыта. Разработаны разновидности метода адиабатического калориметра, импульсный метод, методы периодического ввода измеряемого тепла, направленного подвода измеряемого тепла и т. д.

Лит.: Чудновский А. Ф. Теплофизические характеристики дисперсных материалов. М., 1962; Филиппов Л. П. Измерение тепловых свойств твердых и жидких металлов при высоких температурах. М., 1967; Хаазе Р. Термодинамика необратимых процессов. Пер. с нем. М., 1967; Свелин Р. А. Термодинамика твердого состояния. Пер. с англ. М., 1968; Беккер Р. Теория теплоты. Пер. с нем. М., 1974. Г. Н. Третьяченко.

2) Теплоемкость горных пород — отношение количества тепла, подводимого к породе при бесконечно малом изменении ее состояния в каком-либо процессе, к соответствующему изменению температуры породы. Характеризует способность породы аккумулировать тепловую энергию и определяет количество тепла, необходимое для нагревания единицы массы (удельная теплоемкость) или единицы объема (объемная теплоемкость) породы на  $1^\circ\text{C}$ . Объемная  $C$  и удельная  $c$  теплоемкости связаны соотношением  $C = c\rho$ , где  $\rho$  — плотность

породы. Т. г. п. зависит от состава и физ. состояния породы. Удельная теплоемкость гранита  $0,16 \div 0,21$  ккал/кг·град, известняка  $0,20$ , мрамора  $0,20$ , песчаника  $0,21$ , кварцита  $0,22$  ккал/кг·град. С повышением т-ры Т. г. п. увеличивается. Это увеличение в первом приближении выражается линейной зависимостью  $c = c_0 (1 + \alpha T)$ , где  $c_0$  — удельная теплоемкость при т-ре  $0^\circ\text{C}$ ;  $\alpha > 0$  — некое число;  $T$  — абс. т-ра. Т. г. п. определяют методами смешивания, нагрева — охлаждения и адиабатического калориметра.

Лит.: Чудновский А. Ф. Теплофизические характеристики дисперсных материалов. М., 1962; Сергеев О. А. Метрологические основы теплофизических измерений. М., 1972; Справочник физических констант горных пород. Пер. с англ. М., 1969. Р. И. Кутас.

**ТЕПЛОЗАЩИТНОЕ СТЕКЛО** — стекло, защищающее от теплового воздействия инфракрасного излучения источников света, а также различных тепловых агрегатов. В пром. масштабах используется с конца 40-х гг. 20 в. Т. с. подразделяют на стекла, окрашенные в массу (содержат окислы меди, кобальта, никеля, железа), и стекла с окисными и металлическими пленочными покрытиями (из окиси кобальта, железа, олова или их сочетаний). Стекла, окрашенные в массу, в свою очередь, подразделяют на силикатные и фосфатные. К ним же относятся фотохромные стекла. Хим. состав одного из силикатных стекол:  $72,2\% \text{SiO}_2$ ,  $1,6\% \text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $6,6\% \text{CaO}$ ,  $4,0\% \text{MgO}$ ,  $15,0\% \text{Na}_2\text{O}$ ,  $0,6\% \text{Fe}_2\text{O}_3$ ; восстановителем служит нефтяной кокс ( $0,1\%$ ), к-рый в процессе изготовления стекла выгорает. Стекло — голубого цвета, его светопропускание —  $73\%$  видимого света и  $27\%$  инфракрасных лучей. Хорошим теплопоглощением отличаются фосфатные стекла, содержащие закись железа. Их хим. состав:  $68,5\% \text{P}_2\text{O}_5$ ,  $3,0\% \text{B}_2\text{O}_3$ ,  $15,0\% \text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $12\% \text{K}_2\text{O}$ ,  $1,5\% \text{FeO}$ ; восстановитель — нефтяной кокс ( $0,2\%$ ) — впоследствии выгорает. Фосфатные стекла обладают существенными преимуществами по сравнению с силикатными: они бесцветны или слабо окрашены в желтоватые и сероватые тона, почти полностью поглощают инфракрасные лу-

чи, у них хорошее светопропускание в области видимых лучей. По хим. стойкости превосходят силикатные, но изготавливаются из дорогостоящего сырья, поэтому их выпускают в ограниченном количестве для спец. технических целей. Повышенной теплопоглощающей способностью обладает нейтральное (контрастное) стекло (72,3%  $\text{SiO}_2$ ; 1,36%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 0,1%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; 7,65%  $\text{CaO}$ ; 3,27%  $\text{MgO}$ ; 14,6%  $\text{Na}_2\text{O}$ ; 0,5%  $\text{SO}_3$ ; 0,003%  $\text{CoO}$ ; 0,21%  $\text{NiO}$ ). Его получают, окрашивая оксидами кобальта и никеля в нейтрально-серый или дымчатый цвет оконное стекло. Фотохромные стекла под воздействием ультрафиолетового или видимого излучения изменяют окраску (или *оптическую плотность*) и восстанавливают ее, если облучение прекратилось. Их подразделяют на стекла, сенсibilизированные европием и церием, и стекла, содержащие галоиды серебра. Фотохромные стекла, сенсibilизированные европием и церием, применяют редко. Фотохромные стекла, содержащие галоиды серебра, изготавливают на основе боросиликатного стекла с небольшим количеством хлористого, бромистого и йодистого серебра: 60,0%  $\text{SiO}_2$ , 9,5%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 10,0%  $\text{Na}_2\text{O}$ , 19,0%  $\text{B}_2\text{O}_3$ , 0,4%  $\text{Ag}$ , 0,16%  $\text{Br}$ , 0,1%  $\text{Cl}$ , 0,84%  $\text{I}$ . Если облучения нет, светопропускание такого стекла — до 84%, под действием солнечного света оно уменьшается до 28%. Макс. потемнение достигается при облучении в течение минуты. После облучения стекло становится серым, коричневым или фиолетовым. В прозрачном фотохромном стекле размер частичек галоидного серебра — около 10 мкм, количество частиц в 1 см<sup>3</sup> —  $4 \cdot 10^{15}$ , среднее расстояние между ними — около 60 мкм. Степень потемнения зависит от состава стекла, размера и количества кристалликов галоидного серебра, длины волны света, термической обработки стекла, продолжительности и интенсивности облучения, т-ры стекла во время облучения и просветления. Фотохромное стекло из-за относительно высокой стоимости сырьевых материалов (борной к-ты, соединений серебра) используют ред-

ко. Стекла с окисными и металлическими покрытиями подразделяют на стекла с высоким отражением света в видимой области спектра (полупрозрачные зеркала); стекла, задерживающие часть теплового излучения солнца (солнцезащитные), и стекла, отражающие длинноволновые инфракрасные лучи (теплоотражающие). Стекла с покрытиями обладают высоким светопропусканием в видимой области спектра и отражают до 70% тепловых лучей. В отличие от стекол, окрашенных в массу, их теплозащитные св-ва не зависят от толщины стекла. Окисную пленку на поверхность стекла наносят обработкой разогретой поверхности высокодисперсными растворами солей соответствующих металлов, пульверизацией или погружением в раствор, обработкой разогретой поверхности в парах гидролизующихся солей металлов (метод пиролиза), а также окислением металлического слоя, осажденного испарением или катодным распылением в вакууме. Наиболее распространен метод пульверизации. Продолжительность обработки стеклянного листа размером 2000 × 1000 мм — до 15 сек, т-ра поверхности стекла до 800° С. Стекла с полупрозрачным зеркальным покрытием и солнцезащитные стекла получают нанесением на поверхность пленки окиси титана толщиной 0,1—0,6 мкм. Коэффициент отражения таких стекол до 40%. Теплоотражающие стекла с металлическими покрытиями получают нанесением на внутр. сторону прозрачной отражающей пленки из золота, серебра, меди или их сочетаний.

Толщина ее 10—50 Å. Поскольку теплозащитные св-ва основаны на отражении части инфракрасного излучения, такие стекла не нагреваются и не передают тепло в помещение. Т. с. используют для остекления оконных проемов жилых, административных и пром. зданий, школ, медицинских учреждений, для защиты от теплового излучения рабочих мест и конструкций (напр., пультов управления, кабин кранов) и др. Нейтральное стекло применяют для изготовления стеклометаллических электроннолучевых трубок телевизоров. На оконное солнцезащитное стекло разработан ГОСТ 11587—65.

лит.: Технология стекла. М., 1967; Бондарев К. Т. Стекло в строительстве. К., 1969; Специальные строительные стекла. М., 1971. В. Д. Ткаченко.

**ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ** — материалы, отличающиеся небольшой *теплопроводностью*. Используются для тепловой изоляции ограждающих конструкций зданий и др. сооружений, пром. оборудования и трубопроводов. Т. м. классифицируют: по объемн. массе в сухом состоянии (в  $\text{кг/м}^3$ ) — на марки 15, 25, 35, 50, 75, 100, 125, 150, 175, 200, 225, 250, 300, 350, 400, 450, 500, 600 и 700; по внешнему виду и форме — на формованные (листы, плиты, маты, рулоны, скорлупы, сегменты, кирпичи, блоки) и бесформенные (засыпки, набивки, штукатурки и т. д.); по характеру строения — на жесткие (плиты, камни, кирпичи, скорлупы, сегменты), гибкие (маты, полужесткие плиты, шнуры, жгуты, листы, рулоны) и рыхлые (волокнистые, зернистые, порошкообразные); по области применения — на изоляционно-строительные, применяемые для утепления ограждающих конструкций зданий и др. сооружений, и изоляционно-монтажные — для тепловой изоляции пром. оборудования и трубопроводов. Различают также Т. м. негорючие, к-рые под воздействием огня или высокой т-ры не воспламеняются, не тлеют и не обугливаются; труднотгораемые, к-рые под воздействием огня или высокой т-ры с трудом воспламеняются, тлеют или обугливаются и продолжают гореть или тлеть только при наличии теплового источника (после его удаления горение или тление прекращается); сгораемые, под воздействием огня или высокой т-ры воспламеняющиеся и продолжающие гореть и после удаления теплового источника. Объемная масса Т. м. в сухом состоянии не более  $700 \text{ кг/м}^3$ , а применяемых для изоляционно-монтажных целей — не более  $400 \text{ кг/м}^3$ . Т. м. не должны изменять св-в и выделять веществ, снижающих прочность соприкасающихся элементов конструкций, вызывающих коррозию металлических поверхностей или ухудшающих качество отделки помещений, а также выделять веществ, вредных для здоровья людей и приводящих к порче пищевых и иных продуктов. Изготавливают Т. м. из мате-

**ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ**

риалов преим. минер. происхождения: *асбеста, гипса, цемента, извести, пемзы*, горных пород и др. Осн. особенности Т. м. — небольшая объемная масса, теплопроводность и значительное *водопоглощение* — обуславливаются их большой *пористостью*. Способы образования пор: свободная засыпка пылеобразных, зернистых или волокнистых частиц (напр., *диатомита*, шлака, стекленного или минер. волокна, вспученного перлита или *вермикулита*); испарение естественной или добавленной воды (гипс с избыточным содержанием влаги — *микропорит* и др.); выжигание органических добавок из неорганических формованных изделий; образование пузырьков воздуха или газа в твердеющем цементе или гипсе мех. способом — введением воздуха при перемешивании с появлением пены (*пенобетон*) либо хим. способом — добавлением *алюминиевого порошка* или перекиси водорода (*газобетон*); тепловая обработка при повышенных т-рах с доведением до пироластического состояния некоторых естественных пород или искусственных минер. смесей, напр. произ-во *керамзита*, вспученного перлита, вермикулита, *аглопорита* и т. д. Наиболее освоены в произ-ве и эксплуатации Т. м. на основе *минеральной ваты*. К ним относятся: жесткие формованные изделия (плиты, полуцилиндры, сегменты) на различных связках с объемной массой 200—400  $\text{кг/м}^3$ , коэфф. теплопроводности в сухом состоянии (т-ра  $25 \pm 5^\circ \text{C}$ )  $0,05 \div 0,075 \text{ ккал/м} \cdot \text{ч} \cdot \text{град}$  и максимальной т-рой применения  $70^\circ \text{C}$  (битумная связка),  $300^\circ \text{C}$  (связка из синтетических смол) и  $500^\circ \text{C}$  (минер. связка); полужесткие и гибкие изделия (плиты, маты, жгуты, войлок) с объемной массой 75 ÷ 400  $\text{кг/м}^3$ , коэфф. теплопроводности  $0,04 \div 0,07 \text{ ккал/м} \cdot \text{ч} \cdot \text{град}$  и максимальной т-рой применения от 60 до  $600^\circ \text{C}$ . Минер. вату с объемной массой  $100 \div 200 \text{ кг/м}^3$  и коэфф. теплопроводности  $0,038 \div 0,045 \text{ ккал/м} \cdot \text{ч} \cdot \text{град}$  применяют в качестве теплоизоляционной засыпки при т-ре до  $600^\circ \text{C}$ . Аналогичные изделия с несколько лучшими показателями

объемной массы и теплопроводности изготавливают на основе базальтового и *стеклянного волокна*. Освоены в и эксплуатации Т. м. на основе асбеста: асбестоцементные и асбестомагнезальные жесткие формованные изделия с объемной массой  $300 \div 500 \text{ кг/м}^3$  и коэфф. теплопроводности  $0,07 \div 0,09 \text{ ккал/м} \cdot \text{ч} \cdot \text{град}$ ; гибкие изделия (войлок, ткань и др.) с объемной массой  $100 \div 900 \text{ кг/м}^3$  и коэфф. теплопроводности  $0,045 \div 0,075 \text{ ккал/м} \cdot \text{ч} \cdot \text{град}$ ; рыхлые материалы для мастичной теплоизоляции. Кроме того, волокнистый асбест входит в состав мн. жестких формованных теплоизоляционных изделий в

качестве армирующего материала. Находят применение жесткие теплоизоляционные изделия из пеностона, *пеносиликата, пеностекла и пеногипса*. Для монтажной тепловой изоляции применяют известково-кремнеземистые, пенодиатомитовые, диатомовые (трепельные), перлитовые, вермикулитовые, соевелитовые и вулканитовые теплоизоляционные изделия с объемной массой  $200 \div 700 \text{ кг/м}^3$ , коэфф. теплопроводности  $0,07 \div 0,15 \text{ ккал/м} \cdot \text{ч} \cdot \text{град}$  и максимальной т-рой применения  $600 \div 900^\circ \text{C}$  (минер. связка) и  $60 \div 150^\circ \text{C}$  (органическая связка). Разработаны способы произ-ва Т. м. на основе вспученного перлита: связыванием разрозненных зерен вспученного перлитового песка различными минер.

### Теплоизоляционные материалы из вспученного перлита

Материал	Объемная масса, $\text{кг/м}^3$	Коэффициент теплопроводности (т-ра $20 \pm 5^\circ \text{C}$ ), $\text{ккал/м} \cdot \text{ч} \cdot \text{град}$	Предел прочности, $\text{кгс/см}^2$ , не менее		Назначение
			на сжатие	на изгиб	
Перлитовый песок	60—250	0,04—0,06	—	—	Производство бетонов и теплоизоляционных изделий
Перлитовый щебень	200—400	0,08—0,12	25—60	—	Производство бетонов
Перлитовый порошок	40—80	0,025—0,03 (т-ра $-85^\circ \text{C}$ )	—	—	Установки глубокого холода и производство теплоизоляционных изделий
Гипсоперлитовые изделия	300—400	0,08—0,10	3,0—4,0	—	Термовкладыши
Перлитцементные изделия	250—350	0,06—0,07	—	2,9—2,6	Энергетическое технологическое оборудование
Безобжиговые изделия на глиняной связке	250—300	0,06—0,07	—	3,5	То же
Силикатоперлитовые изделия	360—600	0,09—0,15	10—25	—	» »
Обжиговые изделия на связке из жидкого стекла (обжиговый легковес)	100—200	0,05—0,07	2—6	—	» »
Керамические перлитовые изделия (керамоперлитовые)	250—400	0,06—0,09	3,0—10,0	—	» »
Изделия «Перлиталь»	200—250	0,05—0,06	4,6	—	» »
Легковесные перлитошамотные огнеупоры	400—800	0,09—0,16	10—35	—	Промышленные печи
Жаростойкий перлитобетон	500—800	0,10—0,18	15—60	—	Теплотехнические сооружения
Перлитобитумные изделия	250—450	0,065—0,105	4—7	1,5—2,0	Кровля и холодильники
Латекс-перлит	150—250	0,05—0,06	3—6	—	Судостроение
Керамоперлитофосфатные изделия	250—400	0,06—0,09	5,0—10,0	—	Промышленные печи

органическими связующими веществами. Из перлитовых Т. м. (табл.) освоены в произ-ве и эксплуатации жесткие перлитцементные и керамоперлитовые изделия, монокристаллический перлитобитум и засыпная изоляция из вспученного перлитового песка. Высокотемпературные перлитовые изделия (обжиговый легковес, керамоперлит и керамоперлитофосфат, используемые при т-рах 700, 900 и 1150° С) предназначены для футеровки электротермических реакторов, эксплуатируемых в среде эндогаза, для турбин и трубопроводов пара высоких параметров, теплоизоляции пром. печей. Для теплоизоляции энергооборудования применяют преим. перлитовый легковес, к-рый при высоких т-рах не только не дает усадки, но несколько расширяется, компенсируя этим в значительной степени термическое расширение самого металла. Обжиговый легковес с объемной массой 150÷200 кг/м<sup>3</sup> можно применять и для утепления штампованных металлических настилов. Битумоперлит в монолите используют для гидротеплоизоляции покрытий жилых и пром. зданий, а также при бесканальной прокладке теплоотрасс. Применение Т. м. приводит к экономии осн. строительных материалов (цемента, металла, древесины, керамики), к уменьшению толщины и массы стен и др. ограждающих конструкций, к сокращению затрат труда, транспортных расходов и, в конечном счете, к снижению стоимости строительства. Кроме того, использование их сокращает потери тепла и расход топлива на отопление зданий и технологические процессы. На Т. м. распространяются ГОСТы 4640—66, 9573—72, 10499—67, 6788—62, 2694—67, 16136—70 и 18109—72. См. также *Пенокорунд*.  
Лит.: К и т а й ц е в В. А. Технология теплоизоляционных материалов. М., 1970; Жуков А. В. Современное состояние и пути совершенствования технологии производства вспученного перлита и изделий из него в СССР и за рубежом. В кн.: Использование новых материалов в отходах производства в строительстве. М., 1972; Справочник по производству теплозвукоизоляционных материалов. М., 1975; Каммерер И. С. Теплоизоляция в промышленности и строительстве. Пер. с нем. М., 1975. А. В. Жуков.

**ТЕПЛОНОСИТЕЛИ** — движущиеся среды, переносящие тепло от тел с большей т-рой к телам с меньшей

т-рой. Используются для нагревания и охлаждения в энергетических и технологических установках. Т. должны обеспечивать высокую интенсивность теплообмена, обладать небольшой вязкостью, высокой теплопроводностью, большой теплоемкостью, низкой упругостью паров, отличаться высокой термической и хим. стабильностью, высокой т-рой кипения и низкой т-рой плавления, не вызывать коррозии конструкционных материалов, быть пожаро- и взрывобезопасными, нетоксичными, доступными и недорогими. К Т. ядерных энергетических установок предъявляют, кроме того, специфические требования (небольшое сечение захвата тепловых нейтронов, низкая величина активации, стойкость при облучении). Т. выбирают, исходя из макс. удовлетворения приведенных или тех требований, к-рые в конкретных условиях являются решающими. Существенной характеристикой физ. свойств Т. является число

Прандтля  $Pr = \frac{\mu c_p}{\lambda}$ , где  $\mu$  — коэфф. динамической вязкости;  $c_p$  — теплоемкость при постоянном давлении;  $\lambda$  — коэфф. теплопроводности. Различают Т. трех классов: с числами  $Pr < 1$ ,  $Pr \approx 1$  и  $Pr > 1$ . К первому классу относятся жидкометаллич. Т. (табл. 1 с.522): легкие (щелочные) металлы и их сплавы (литий, натрий, калий, сплав натрий — калий и др.), а также тяжелые металлы и их сплавы (ртуть, висмут, свинец, сплав свинец — висмут). У Т. этого класса число  $Pr$  — прибл. от 0,005 до 0,05. Ко второму классу относятся газы и жидкости при высоких температурах ( $Pr \approx 0,6 \div 1$ ). Третий класс Т. образуют вода и различные неорганические жидкости.

Наиболее доступный и распространенный Т. — вода. Она отличается умеренной коррозионной активностью, безопасна в обращении, нетоксична, дает возможность обеспечивать высокий коэфф. теплоотдачи. Используется в различных теплообменных устройствах при т-ре выше 0° С; верхний предел т-ры определяется допустимым значением давле-

ния. Поскольку вода обладает сравнительно высокой упругостью паров, ее применение в качестве Т. при т-ре выше  $200^{\circ}\text{C}$  связано с созданием высокого давления (более  $15\text{ бар}$ ), что нежелательно по техническим соображениям. При т-ре ниже  $0^{\circ}\text{C}$  применяют водные растворы солей хлористого натрия  $\text{NaCl}$  и хлористого кальция  $\text{CaCl}_2$  с эвтектическими т-рами соответственно  $-21,2$  и  $-55^{\circ}\text{C}$ . В ядерных энергетических установках и теплообменных устройствах используют газообразные Т.: воздух, кислород, азот, водород, гелий, неон, аргон, двуокись углерода и т. д. Они обладают высокой термической и хим. стабильностью, позволяют достигать высоких т-р при низких давлениях, их физ. св-ва незначительно изменяются в широком интервале т-р. Однако у газообразных Т. небольшая плотность, невысокая теплоемкость и очень низкий

$0,6 \frac{\text{вт}}{\text{м} \cdot \text{град}})$ , к-рый обуславливает небольшие коэфф. теплоотдачи (примерно на порядок меньше, чем для воды и жидких металлов). Применение жидкометаллических Т. связано прежде всего с созданием ядерных реакторов. Жидкие металлы служат также Т. в высокотемпературных технологических установках. Одним из ценных св-в жидких металлов, выгодно отличающих их от воды, является высокая т-ра кипения при относительно низкой упругости паров. Вследствие этого при атм. давлении жидкометаллические Т. допускают нагрев до т-ры  $500-700^{\circ}\text{C}$ . Верхний температурный предел их применения обычно определяется макс. допустимой т-рой коррозионной стойкости конструкционного материала против агрессивного воздействия на него того или иного Т., что ограничивает использование нек-рых жидких

Таблица 1. Свойства жидкометаллических теплоносителей

Теплоноситель	Атомная масса	Температура плавления, $^{\circ}\text{C}$	Температура кипения ( $p=1\text{ бар}$ ), $^{\circ}\text{C}$	Коэффициент теплопроводности (т-ра $400^{\circ}\text{C}$ ), $\frac{\text{вт}}{\text{м} \cdot \text{град}}$	Теплоемкость (т-ра $400^{\circ}\text{C}$ ), $\frac{\text{дж}}{\text{кг} \cdot \text{град}}$	Плотность (т-ра $400^{\circ}\text{C}$ ), $\frac{\text{кг}}{\text{м}^3}$
Литий	6,941	180,5	1327	49,0	4,20	495
Натрий	22,989	97,8	883	71,5	1,26	854
Калий	39,098	63,4	760	39,0	0,765	750
Ртуть	200,59	-38,8	357	12,6	0,138	12 700
Сплав 23% Na + 77% K	36,12	-12,3	784	26,0	0,88	778

Таблица 2. Свойства теплоносителей — расплавов солей и их сплавов

Теплоноситель	Молекулярная масса	Температура плавления, $^{\circ}\text{C}$	Температура кипения ( $p=1\text{ бар}$ ), $^{\circ}\text{C}$	Критическая температура, $^{\circ}\text{C}$	Плотность (т-ра $20^{\circ}\text{C}$ ), $\frac{\text{кг}}{\text{м}^3}$
Бромистый алюминий	533,44 (266,72)	97,5	263,8	768	3010
Сплав СС-1	235,38	67—68	$\sim 200$	$\sim 675$	2260
Сплав СС-3	85,5	138,9	Разлагается до т-ры кипения	—	2139
Сплав СС-4	89,2	142,2	То же	—	2143
Четыреххлористый титан	189,73	-23	135,9	631	1728



металлов. Другое ценное св-во жидких металлов — высокая теплопроводность, обеспечивающая большие значения коэфф. теплоотдачи (обычно несколько выше, чем для воды). Существенные недостатки жидкометаллических Т. — интенсивная окисляемость и высокая токсичность паров, вследствие чего необходимы надежная герметичность установок и среда инертного газа над свободной поверхностью жидкого металла. В качестве Т. ядерных энергетических установок, установок для каталитического крекинга и очистки нефти, для охлаждения металлургических печей, а также в контактно-каталитических процессах и дистилляционных установках хим. пром-сти можно использовать соли и сплавы солей неорганических кислот (табл. 2). Наиболее распространены из них бромистый алюминий  $Al_2Br_6$  ( $AlBr_3$ ), эвтектические сплавы СС-1 (22—25%  $AlCl_3$  + 78—75%  $AlBr_3$ ), СС-3 (50%  $NaNO_2$  + 50%  $KNO_3$ ), СС-4 (40%  $NaNO_2$  + 7%  $NaNO_3$  + 53%  $KNO_3$ ), четыреххлористый титан  $TiCl_4$ . Соли и сплавы солей обладают достаточно высокой *термостойкостью*, их используют в качестве Т. при т-ре до 550° С. Они оказывают менее агрессивное воздействие на конструкционные материалы, чем жидкометаллические Т., и менее токсичны.

*Лит.*: Б о р и ш а н с к и й В. М. [и др.]. Жидкометаллические теплоносители. М., 1967; В у к а л о в и ч М. П., Р и в к и н С. Л., А л е к с а н д р о в А. А. Таблицы теплофизических свойств воды и водяного пара. М., 1969; С у б б о т и н В. И., И в а н о в с к и й М. Н., А р в о л ь д о в М. Н. Физико-химические основы применения жидкометаллических теплоносителей. М., 1970; Ч е ч е т к и н А. В. Высокотемпературные теплоносители. М., 1971; В а р г а ф т и н Н. Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М., 1972.

В. В. Босый.

**ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ** — 1) Теплопроводность — перенос тепла, обусловленный наличием в материале градиента потенциала переноса. Под градиентом потенциала переноса чаще всего подразумевают градиент т-ры, иногда — градиент концентрации компонентов (эффект диффузионной теплопроводности Дюфо) и др. Наряду с конвекцией и излучением является одним из способов теплопередачи. Тепло-

проводность в металлах объясняется движением и взаимодействием электронов зоны проводимости и условно представляется суммой электронной и решеточной Т. м. ( $\lambda = \lambda_{эл} + \lambda_{реш}$ ). Электронная теплопроводность (которая обусловлена движением электронов) преобладает при высоких т-рах и описывается ур-нием  $\lambda_{эл}/\sigma T = (\pi^2/3) (k/e)^2$ , где  $\sigma$  — электропроводность;  $T$  — абс. т-ра;  $k$  — постоянная Больцмана;  $e$  — заряд электрона. Решеточная теплопроводность (обусловленная коллективными колебаниями атомов кристаллической решетки) описывается ур-нием  $\lambda_{реш} = \frac{1}{3} c_v \rho v l$ ,

где  $c_v$  — теплоемкость при пост. объеме;  $\rho$  — плотность материала;  $v$  — средняя скорость распространения фононов (квантов поля колебаний кристаллической решетки);  $l$  — средняя длина пробега фононов. В металлах суммарная теплопроводность при низких т-рах увеличивается с ростом т-ры, а при высоких убывает, асимптотически приближаясь к некому пост. значению, равному электронной теплопроводности. Такая закономерность объясняется уменьшением решеточной Т. м. с ростом т-ры ( $\lambda_{реш} \approx \approx \text{const}/T$ ), поскольку  $c_v$  при высоких т-рах постоянна,  $\rho$  и  $v$  зависят от т-ры незначительно, а  $l \sim 1/T$ . При  $T \rightarrow 0$  рассеяние на фононах мало, поэтому  $\lambda_{эл} \sim \sigma T$ . Если т-ра выше дебаевской,  $\lambda_{эл} \rightarrow \text{const}$  (рис. с. 524, кривая 1). Теплопроводность электроизоляционных материалов при  $T \rightarrow 0$  стремится к нулю (как и теплопроводность металлов). С возрастанием т-ры Т. м. растет пропорционально  $T^3$  (ибо так изменяется теплоемкость). Если  $T < \theta_D/20$  ( $\theta_D$  — дебаевская т-ра), составляющая фононной Т. м. сказывается на изменении суммарной Т. м. незначительно, поскольку длина свободного пробега фононов становится пост. величиной, равной размеру кристалла. С дальнейшим повышением т-ры в интервале  $\theta_D/20 < T < \theta_D$  величина свободного пробега фононов резко убывает, в ре-

зультате чего  $T. м.$  уменьшается. Если  $T > \theta_D$ ,  $T. м.$  обратно пропорциональна  $T$ -ре (рис., кривая 2). Теплопроводность *полупроводниковых материалов* возрастает с повышением  $T$ -ры. Это возрастание обуславливается теми же причинами, что и у металлов и диэлектриков, и значительно зависит от электропроводности. На величину  $T. м.$  и ее температурную зависимость влияют также структура, *пористость*, хим. состав и др. факторы, характеризующие реальный материал.  $T. м.$  обычно возрастает (по линейному закону) с повышением внешнего давления.  $T. м.$  характеризуется коэфф. теплопроводности,  $k$ -рый зависит от рода и физ. состояния материала и является коэфф. пропорциональности в осн. законе  $T. м.$  — законе Фурье, связывающем величину плотности теплового потока  $\vec{q}$  (количество тепла, проходящего в единицу времени через единицу площади изотермической поверхности) с градиентом  $T$ -ры:

$$\vec{q} = -\lambda \vec{e}_n \frac{\partial T}{\partial n}, \text{ или } \left. \begin{aligned} q_x &= -\lambda \frac{\partial T}{\partial x} \\ q_y &= -\lambda \frac{\partial T}{\partial y} \\ q_z &= -\lambda \frac{\partial T}{\partial z} \end{aligned} \right\}, \quad (1)$$

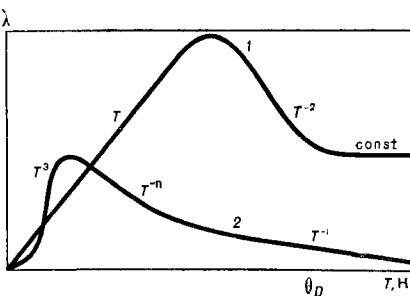
где  $\vec{e}_n$  — единичный вектор, направленный по нормали  $\vec{n}$  к изотермической поверхности. Этот закон справедлив для однородных изотропных материалов (см. *Изотропия*) при условии зависимости и независимости  $T. м.$  от  $T$ -ры. Коэфф. теплопроводности является величиной, показывающей, какое количество тепла передается за единицу времени сквозь единичную площадь стенки толщиной в единицу при разности  $T$ -р между поверхностями стенки в один градус. У однородных анизотропных материалов (см. *Анизотропия*) направление вектора плотности теплового потока в какой-либо точке не будет

нормальным к изотерме, проходящей через эту точку. В этом случае осн. ур-ния (в простейшем виде) имеют вид:

$$\left. \begin{aligned} q_x &= -\left( \lambda_{11} \frac{\partial T}{\partial x} + \lambda_{12} \frac{\partial T}{\partial y} + \right. \\ &\quad \left. + \lambda_{13} \frac{\partial T}{\partial z} \right) \\ q_y &= -\left( \lambda_{21} \frac{\partial T}{\partial x} + \lambda_{22} \frac{\partial T}{\partial y} + \right. \\ &\quad \left. + \lambda_{23} \frac{\partial T}{\partial z} \right) \\ q_z &= -\left( \lambda_{31} \frac{\partial T}{\partial x} + \lambda_{32} \frac{\partial T}{\partial y} + \right. \\ &\quad \left. + \lambda_{33} \frac{\partial T}{\partial z} \right) \end{aligned} \right\}, \quad (2)$$

откуда следует, что коэфф. теплопроводности таких материалов являются компонентами тензора второго ранга. Коэфф. теплопроводности изотропных, но неоднородных дисперсных и *пористых материалов* оценивают, используя расчетные методы, основанные на различных моделях структуры материала. У таких материалов зависимость  $T. м.$  от  $T$ -ры может иметь разный характер. Коэфф. теплопроводности различных материалов изменяется в широких пределах. Так, коэфф. теплопроводности аморфных *изоляционных материалов* составляет прибл. 0,02—0,1 ккал/м·ч·град; неорганических жидкостей 0,01÷1,0 (органических 0,09÷0,8); неорганических водных растворов 0,15÷1,1 (органических 0,13÷1,2); порошков

Зависимость коэффициента теплопроводности от температуры: 1 — металлов; 2 — диэлектриков.



0,02÷1,3; огнеупорные материалы 0,13÷30; кристаллов 0,6÷60; жидких металлов 7,5÷90; технических сплавов металлов 13,5÷200; чистых металлов 7÷400 ккал/м·ч·град. Высока теплопроводность меди (340 ккал/м·ч·град при т-ре 0°С) и серебра (358 ккал/м·ч·град при т-ре 0°С), низка — четыреххлористого углерода (0,0074 ккал/м·ч·град при т-ре 100°С) и шлаковой ваты (0,05 ккал/м·ч·град). Методы экспериментального определения коэфф. теплопроводности основаны на использовании ур-ния (1) для стационарной (не зависящей от времени) либо нестационарной Т. м. и опытным определении температурных распределений и тепловых потоков в образцах простейшей формы. В методах нестационарной Т. м. используют квазистационарные (регулярные) режимы нагрева (охлаждения) и чисто нестационарные. Для всех методов, основанных на закономерностях нестационарной Т. м., необходимы строго заданные на поверхности образцов граничные условия теплообмена (первого, второго, третьего, четвертого рода либо их сочетания). Лит.: Чудновский А. Ф. Теплофизические характеристики дисперсных материалов. М., 1962; Лыков А. В. Теория теплопроводности. М., 1967; Филиппов Л. П. Измерение тепловых свойств твердых и жидких металлов при высоких температурах. М., 1967; Лыков А. В. Теплообмен. Справочник. М., 1972; Драбл Дж., Голдсмит Г. Теплопроводность полупроводников. Пер. с англ. М., 1963; Карслоу Г., Егер Д. Теплопроводность твердых тел. Пер. с англ. М., 1964; Беккер Р. Теория теплоты. Пер. с нем. М., 1974. Г. Н. Третьяченко.

2) Теплопроводность минералов — перенос тепла, обусловленный наличием в минерале градиента температуры. В основе теплопроводности лежит атомно-молекулярный механизм. В изотропных минералах (см. *Изотропия*) Т. м. описывается уравнением  $q = -\lambda \text{ grad } T$ , где  $q$  — вектор теплового потока;  $\lambda > 0$  — коэфф. теплопроводности;  $\text{grad } T$  — градиент т-ры, определяющий направление переноса тепла. В анизотропных минералах (см. *Анизотропия*) вектор теплового потока не параллелен градиенту т-ры. Чтобы учесть анизотропию Т. м., необходимы два значения

коэфф. теплопроводности для минералов средних сингоний и три значения — для низших. Одноосные кристаллы обычно характеризуются коэфф. теплопроводности в направлениях, параллельном и перпендикулярном оптич. оси ( $\lambda_{\parallel}$  и  $\lambda_{\perp}$ ). Коэфф. теплопроводности в направлении, образующем угол  $\varphi$  с оптич. осью, определяется соотношением  $\lambda_{\varphi} = \lambda_{\parallel} \cos^2 \varphi + \lambda_{\perp} \sin^2 \varphi$ . Двухосные кристаллы характеризуются коэфф. теплопроводности по трем кристаллографическим осям. Т. м. уменьшается с повышением т-ры ( $\lambda \approx 1/T$ ). С понижением т-ры ниже — 100°С Т. м. резко возрастает, а затем уменьшается. Теплопроводность корунда при т-ре около — 230°С больше теплопроводности меди, но при комнатной т-ре наиболее высока теплопроводность серебра, меди и золота. На Т. м. сильно влияют дефектность кристалла, неоднородность строения, примеси. Теплопроводность смешанных кристаллов намного ниже, чем их составляющих. Если кристаллический минерал расплавляется или переходит в аморфное состояние, его теплопроводность понижается. В отличие от кристаллов теплопроводность аморфных и стекловидных минералов возрастает с повышением т-ры. Коэфф. теплопроводности диэлектрических минералов (кроме ал-

#### Коэффициенты теплопроводности минералов

Минерал с кубической решеткой	$\lambda$ , ккал/м·ч·град	Минерал с гексагональной или тетрагональной решеткой	$\lambda_{\parallel}$ , ккал/м·ч·град	$\lambda_{\perp}$ , ккал/м·ч·град
Алмаз	104,4—140,4	Графит	306,0	76,3
Сфалерит	23,0	Корунд	21,6	19,4
Флюорит	9,0	Рутил	11,9	6,1
Галит	6,1	Гематит	10,4	12,6
Шпинель	6,1	Кварц	9,7	5,8
		Кальцит	3,6	2,9

Примечание: Коэффициенты теплопроводности корунда и гематита даны для т-ры 30°С, остальных — для т-ры 0°С.

маза и графита) ниже, чем коэфф. теплопров. металлов (табл. с. 525). Отношение коэфф. теплопроводности по различным кристаллографическим осям у большинства минералов близко к единице, но иногда отношение  $\lambda_{\parallel}/\lambda_{\perp}$  достигает и больших значений (5,8 и 6,3 у мусковита, 4,0 у графита). Т. м. чаще всего определяют методами (прямыми, относительными, косвенными), основанными на измерении градиента т-ры в условиях стационарного теплового потока. По прямым методам, помимо градиента т-ры, измеряют количество тепла  $Q$ , подводимого к образцу длиной  $l$  и поперечным сечением  $s$ . Если измерена разность т-р  $T_2 - T_1$  по длине образца, то  $\lambda = Ql/s (T_2 - T_1)$ . Используют относительные методы, сравнивают градиенты т-ры для образца и эталона, к к-рым подводят одинаковое количество тепла. Косвенные методы основаны на измерении физ. величин (напр., удельной теплоемкости), зависящих от теплопроводности минерала.

Лит.: Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Механика сплошных сред. М., 1954; Мойсеев И. И., Соколова Л. С., Истомин В. Е. Электрические и тепловые свойства горных пород в условиях нормальных и высоких температур и давлений. Новосибирск, 1970; Най Дж. Физические свойства кристаллов. Пер. с англ. М., 1967; Кэй Дж., Лэби Т. Таблицы физических и химических постоянных. Пер. с англ. М., 1962; Справочник физических констант горных пород. Пер. с англ. М., 1969. В. С. Мельников.

3) Теплопроводность горных пород — перенос тепла, обусловленный наличием в породе градиента температуры. Характеризуется коэфф. теплопроводности, к-рый определяется количеством тепла, проходящим в единицу времени через единицу поверхности породы, при изменении т-ры на  $1^\circ\text{C}$ . Т. г. п. зависит от теплопроводности минералогического скелета породы и наполнителя:  $\lambda = m\lambda_1 + n\lambda_2$ , где  $\lambda$  — коэфф. теплопроводности породы;  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$  — коэфф. теплопроводности соответственно скелета и наполнителя;  $m$  и  $n$  — постоянные, характеризующие форму и размеры пространства, занятого наполнителем. Теплопроводность неоднородных пород существенно зависит от их состава,

структуры и физ. состояния. Высокой теплопроводностью отличаются плотные кристаллические породы, в составе к-рых преобладают минералы типа кварца, корунда и др. Низкая теплопроводность у аморфных и пористых пород. На Т. г. п. сильно влияет т-ра. В большинстве случаев с ростом т-ры Т. г. п. снижается, у иск-рых же пород повышается (табл.).

Коэффициенты теплопроводности горных пород

Порода	$\lambda$ , ккал/м·ч·град		
	$0^\circ\text{C}$	$100^\circ\text{C}$	$200^\circ\text{C}$
Глинистый сланец	1,65	1,51	1,47
Габбро	1,72	1,72	1,72
Диабаз	2,02	1,91	1,91
Гранит	2,40	2,12	1,98
Мрамор	2,65	2,17	1,87
Обсидиан	2,76	2,99	3,22
Кварцевое стекло	2,79	3,04	3,25
Кварцит	4,90	3,83	3,25

Т. г. п. измеряют стационарными и нестационарными методами. В стационарных методах используют постоянство теплового потока, проходящего через образец, в к-ром устанавливается градиент т-ры, пропорциональный коэфф. теплопроводности. Нестационарные методы основаны на том, что т-ра породы изменяется со временем в соответствии с ее теплофиз. константами. Нестационарными являются методы мгновенного источника тепла, методы нагрева (охлаждения) в неограниченной среде и методы регулярного режима.

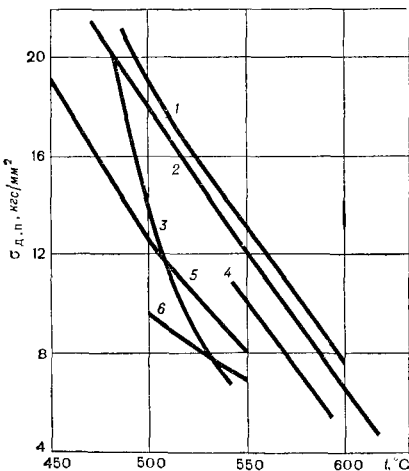
Лит.: Чудновский А. Ф. Теплофизические характеристики дисперсных материалов. М., 1962; Лыков А. В. Теория теплопроводности. М., 1967; Сергеев О. А. Метрологические основы теплофизических измерений. М., 1972; Карслоу Г., Егер Д. Теплопроводность твердых тел. Пер. с англ. М., 1964; Справочник физических констант горных пород. Пер. с англ. М., 1969.

Р. И. Кутас.

**ТЕПЛОСТОЙКАЯ СТАЛЬ** — сталь, отличающаяся теплоустойкостью. Используется с начала 20 в. Помимо теплоустойкости (при т-ре 450—620 $^\circ\text{C}$ ), обладает достаточной коррозионной стойкостью и жаростойкостью в горячем паре, воздухе и газах. В качестве критерия прочности Т. с. принимают условный предел ползучести или длительной прочности.

Исходя из требований к Т. с. и срока эксплуатации под условным пределом ползучести обычно понимают напряжение, вызывающее суммарную деформацию 1% за 100 000 ч эксплуатации, что соответствует относительной деформации, или скорости ползучести  $10^{-5}\%$  /ч. Под условным пределом длительной прочности понимают напряжение, вызывающее разрушение при данной т-ре за 100 000 ч эксплуатации (рис.). Кроме прочности и жаростойкости, Т. с. характеризуется стабильностью структуры, деформационной способностью, высокой пластичностью в горячем и холодном состоянии, хорошей свариваемостью. Стали экономно легированы и недороги. К Т. с. относятся хромомолибденовые, хромомолибденованадиевые стали (например, марок 15ХМ, 12Х1МФ, 15Х1М1Ф и 12Х2МФСР) и легированные хромистые стали, содержащие 5—10 и 12% Cr (марок Х5М, Х5ВФ, ЭИ756 и ЭИ993). Хромомолибденовые и хромомолибденованадиевые стали используют для изготовления деталей парокотельных установок, мощных энергоблоков (т-ра пара 545—565° С, давление 140—250 ат). В связи с применением более агрессивных видов топлива (напр., высокосернистого мазута) вместо хромомолибденованадиевых сталей для

Зависимость предела длительной прочности теплоустойчивых сталей марок 15Х1М1Ф (1), 12Х1МФ (2), 12ХМ (3), Х5М (4), 15ХМ (5) и 16М (6) от температуры.



изготовления некоторых узлов мощных энергоблоков используют сложеннолегированные стали. Высокохромистые Т. с. отличаются хорошей коррозионной стойкостью. Однако хромистые стали (5—10% Cr) имеют более низкую длительную прочность, чем хромомолибденованадиевые (1—2% Cr), применяемые в котлостроении. Для повышения надежности (см. *Надежность материалов*) и долговечности (см. *Долговечность материалов*) Т. с., в частности хромомолибденованадиевых сталей, усовершенствована технология выплавки. Перспективны стали электрошлакового переплава, содержащие значительно меньше газов и неметаллических включений, что уменьшает хим. микронеоднородность и анизотропию св-в. Кроме того, в них нет крупных сульфидных и пластичных силикатных включений. Такие стали более пластичны как при горячем пластическом деформировании, так и в процессе эксплуатации. Надежность Т. с. повышают также, применяя при выплавке более чистую шихту (с миним. содержанием свинца, цинка, сурьмы, олова и др. вредных примесей). Ускоренное охлаждение после нагрева под закалку водовоздушными смесями, изотермическая закалка в соляных ваннах позволяют повысить прочность Т. с. без ухудшения пластических св-в. Оптимальной термической обработкой является нормализация и высокотемпературный отпуск. Крупные изделия из хромомолибденованадиевой стали, напр. толстостенные трубы, после нормализации охлаждают ускоренно, поскольку при охлаждении на спокойном воздухе сталь имеет низкую ударную вязкость. Для создания наиболее стабильной структуры т-ра отпуска обычно превышает рабочую т-ру изделия на 100—120° С. Т. с. используют в теплоэнергетике, в нефтеперерабатывающей промышленности и хим. машиностроении. Марки и хим. состав Т. с. определены ГОСТом 20072—74. См. также *Турбокотлостроительная сталь*.

Лит.: Приданцев М. В., Ланская К. А. Стали для котлостроения. М., 1959; Ланская К. А., Долинская Л. А. О надежности работы труб

из котельных сталей на мощных энергоблоках. «Теплоэнергетика», 1973, № 10.

К. А. Ланская.

**ТЕПЛОСТОЙКИЕ МАТЕРИАЛЫ** — материалы, отличающиеся *теплостойкостью*. К Т. м. относятся *огнеупорные материалы, теплоизоляционные материалы, конструкционные материалы*, эксплуатируемые при высоких температурах, а также инструментальные материалы, разработка которых связана с повышением скоростей и, следовательно, т-р резания металлов и интенсификацией штампования. Т. м. подразделяют также на *жаростойкие материалы* и *жаропрочные материалы*, имея в виду, что в первом случае предельная рабочая т-ра лимитируется началом интенсивного взаимодействия Т. м. со средой (напр., окисления), а во втором — потерей их мех. свойств (прочности, твердости). Нередко требуется сочетание жаропрочности и жаростойкости, что характерно не для всех Т. м. Вследствие этого Т. м. используют в виде осн. материала изделий (как правило, жаропрочный материал) или в виде покрытия (как правило, жаростойкий материал). Так, Т. м. находят применение для изготовления лопаток газовой турбины, эксплуатируемых при т-ре до 900° С. Сопротивление *ползучести* таких лопаток обеспечивается применением жаропрочных никелевых сплавов, стойкость против окисления — диффузионным покрытием на основе алюминидов, а *износостойкость* контактных бандажных полочек — нанесением на них (детонационным напылением или наплавкой) покрытий керметного типа на основе  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ . Выбор конструкционных Т. м. определяется т-рой эксплуатации. Сплавы на основе магния теплостойки до т-ры 200—400° С, на основе алюминия — до т-ры 275° С, а спеченные алюминиевые материалы (САП и САС) — до т-ры 500° С; жаропрочные титановые сплавы теплостойки до т-ры 600° С; жаропрочные стали можно эксплуатировать при т-ре до 750° С, в то время как жаростойкость сплавов этого типа может быть доведена до 1100° С; сплавы на основе никеля теплостойки до т-ры 1150° С;

для более высоких рабочих т-р перспективными конструкционными материалами являются сплавы на основе хрома (сочетание жаростойкости и жаропрочности при т-ре до 1200° С), ниобия и тантала (жаропрочны до т-ры 1400° С), молибдена и вольфрама (работоспособны до т-ры 1800° С). Для эксплуатационной т-ры до 2500° С наиболее распространенным конструкционным материалом является *графит*. Все большее значение приобретают конструкционные Т. м. на основе *тугоплавких соединений*. Так, SiC сохраняет высокую прочность до т-ры 1500° С, сложные карбидные композиции (содержащие TaC, HfC, ZrC) перспективны при т-ре до 3000° С,  $\text{MoSi}_2$  жаростоек до т-ры 1700° С. Помимо теплостойкости, Т. м. отличаются *термостойкостью*, к-рую повышают, как правило, модификацией структуры (напр., введением в жаропрочный материал демифирующих прослоек). Инструментальные Т. м. подразделяют на штамповые стали и материалы для режущего инструмента. Штамповые стали для горячего деформирования металла обладают теплостойкостью до т-ры 600—650° С и являются, как правило, сложнотермически устойчивыми сплавами (осн. легирующие компоненты — углерод, хром, вольфрам, ванадий и молибден). Требования к теплостойкости (в данном случае — сохранению твердости при нагреве) режущего инструмента повышаются по мере увеличения скорости резания и мех. свойств обрабатываемых материалов. При нагреве режущей кромки до т-ры 400—500° С используют полутеплостойкие стали карбидного класса, при нагреве до т-ры 650° С — быстрорежущие стали, а при более интенсивном нагреве теплостойким является твердосплавный инструмент. Для резания закаленных сталей разработаны материалы на основе кубического и вюрцитоподобного *нитрида бора* — эльбор и гексанит-Р. Для изготовления изделий из Т. м. используют методы как традиционной плавильной, так и порошковой металлургии. Роль методов порошковой металлургии возрастает при увеличении теплостойкости. Так, спеченные композиции типа САС и САП в принципе можно получать только из порошков. Методы порошковой

и волоконной металлургии позволяют создавать композиции с высокой теплостойкостью, вводя в состав Т. м. компоненты, несущие различные функции (напр., упрочненные карбидокремниевыми волокнами жаропрочные металлические сплавы являются одним из самых перспективных материалов для лопаток газовых турбин). Осн. способы нанесения покрытий из Т. м. — высокотемпературное напыление (газопламенное, плазменное, детонационное), намазка, эмалирование с использованием тугоплавких наполнителей, напекание, диффузионное насыщение. При нанесении теплостойких покрытий тугоплавкие соединения используются шире, чем при создании жаропрочных сплавов. См. также *Теплостойкая сталь*.

*Лит.:* К а й н а р с к и й И. С. [и др.]. Огнеупоры для коксовых печей. М., 1966; Материалы в машиностроении. Справочник, т. 3. М., 1968; Е л ю т и н В. П. [и др.]. Высокотемпературные материалы, ч. 1—2. М., 1972—73; С а м с о н о в Г. В., Э п и к А. П. Тугоплавкие покрытия. М., 1973; Л у р ь е М. А., Г о н ч а р е н к о В. П. Легковесные огнеупоры в промышленных печах. М., 1974.

Н. П. Бессмертный, С. Н. Черникова, С. Ю. Шаривкер.

**ТЕПЛОСТОЙКОСТЬ** — свойство материалов сохранять эксплуатационные характеристики в условиях механического и химического воздействия при повышенной температуре. Применительно к металлам (сплавам) служит условным эквивалентом жаропрочности и жаростойкости, даю-

щим возможность описать их поведение при т-ре до 550—600° С. Т., как эквивалент жаропрочности, — способность материалов сохранять высокую мех. прочность при т-ре до 600° С в течение рабочего периода. Если материал подвергают кратковременному нагружению при повышенной т-ре или постоянному нагружению при периодическом воздействии высоких т-р, то критерием Т. являются характеристики кратковременной статической прочности и упругие св-ва. Если же его подвергают длительному воздействию т-ры в нагруженном состоянии, то критерием Т. служит сопротивление ползучести. При продолжительном или кратковременном нагружении в диапазоне рабочих т-р у теплостойких материалов не должна наблюдаться тепловая хрупкость, т. е. не должно быть снижения пластичности и ударной вязкости. В большинстве случаев повышение т-ры до 550—600° С существенно ухудшает практически все характеристики прочности теплостойких материалов. Среди теплостойких сталей выделяют быстрорежущие стали, используемые для изготовления режущих инструментов, конструкционные перлитные легированные стали, мартенситные (см. Мартенсит) нержавеющей стали и др., применяющиеся при изготовле-

#### Методы определения теплостойкости материалов

Метод	Вид деформирования	Нагрузка, кгс/см <sup>2</sup>	Скорость повышения температуры, град/ч	Фиксируемая деформация, мм
Мартенса	Изгиб	50	50	6
	Изгиб двухопорной балки	4,6; 18,5	120	0,25
Вика	Вдавливание цилиндра	500	50	1
Журкова	Вдавливание сферы	1000	36	0,5
Каргина	Сжатие	0,07—0,15	Выдерживается температурная площадка	Не задается, теплостойкость оценивается по кривой
Лазуркина	Вдавливание цилиндрика	500	То же	То же
Цеглина	Сжатие	2—200	Переменная	» »
Канавца	Сдвиг	0,1—0,3	50	» »

**П р и м е ч а н и е:** При использовании методов Журкова и Цеглина приведена абсолютная нагрузка.

или деталей паровых котлов и турбин. Т., как эквивалент жаростойкости, — св-во материалов сопротивляться коррозионному воздействию среды. Характеризуется скоростью окисления материалов на воздухе. Если Т. оценивают по десятибалльной шкале, теплостойкие стали характеризуют баллом 4—5 при т-ре 550—585°С со снижением Т. при т-ре 600—610°С, оцениваемой баллом 6. Под теплостойкостью (температуростойкостью) понимают также способность материалов сохранять структурное и фазовое состояние в диапазоне рабочих т-р. Мерой такой способности является величина предельной т-ры, при к-рой начинаются структурные или фазовые превращения, сопровождающиеся резким изменением физ. и мех. св-в (напр., прочности). Этот показатель, не являющийся собственной характеристикой материала, определяет температурную область его применения и часто используется для классификации *огнеупорных материалов и теплоизоляционных материалов*. Т-ра является мерой Т. п неорганических полимеров (напр., оксинитрида фосфора) — предельная т-ра, при к-рой уменьшается их мех. прочность. Т. определяют, учитывая вид деформирования, нагрузку, скорость повышения т-ры и фиксируемую деформацию материала (табл. на с. 529).

Лит.: Борздыка А. М. Жароупорные и теплостойчивые стали. М.—Л., 1937; Алексеев М. Ф. Структура и свойства теплостойких конструктивных и неравновесных сталей. М., 1962; Щедров К. П., Гакмайн Э. Л. Жаростойкие материалы. М.—Л., 1965; Коршаков В. В. Термостойкие полимеры. М., 1969.

Л. В. Кравчук.

**ТЕРБИЙ** [Terbium; от назв. селения Иттербю (Ytterby) в Швеции], Tb — хим. элемент III группы *периодической системы элементов*; ат. н. 65, ат. м. 158,9254; относится к *редкоземельным элементам*. Металл серого цвета. В соединении проявляет степень окисления +3 (валентность >3). Известны изотопы с массовыми числами от 149 до 164, из них стабилен изотоп с массовым числом 161. Т. открыл (1843) швед. химик К. Г. Мозандер. Содержание Т. в земной коре около  $1,5 \cdot 10^{-4}\%$ . Пром.

мисералам для получения Т. служат монацит, ксенотим и эксенит. Т. полиморфен. Кристаллическая решетка низкотемпературной модификации — гексагональная плотноупакованная типа магния, с периодами  $a = 3,604 \text{ \AA}$  и  $c = 5,698 \text{ \AA}$  (т-ра 25°С), кристаллическая решетка высокотемпературной модификации — объемноцентрированная кубическая с периодом  $a = 4,02 \text{ \AA}$ . Т-ра полиморфного превращения 1287°С. Плотность (т-ра 25°С)  $8,234 \text{ г/см}^3$ ;  $t_{\text{пл}} 1353^\circ\text{С}$ ;  $t_{\text{кип}} 3041^\circ\text{С}$ ; коэффициент термического расширения  $10,3 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$ ; теплоемкость  $6,81 \text{ кал./моль} \cdot \text{град}$ ; электрическое сопротивление  $116 \text{ мком} \cdot \text{см}$ ; Кюри точка 221 К; работа выхода электронов  $3,09 \text{ эв}$ . Модуль норм. упругости  $5860 \text{ кгс/мм}^2$ ; модуль сдвига  $2330 \text{ кгс/мм}^2$ ; коэфф. Пуассона 0,261;  $HV = 70$  (металла 99,8%); предел прочности на растяжение  $17 \text{ кгс/мм}^2$ . Легко поддается мех. обработке. Химически активен. На воздухе сильно окисляется. Образует сплавы и соединения со мн. элементами. Т. получают металлотермическим восстановлением фторида кальцием. Затем металл переплавляют в вакууме или дистиллируют для удаления примесей. Т. выпускают в виде небольших слитков. В чистом виде применяют для исследовательских целей. К перспективным областям его применения относятся изготовление *магнитных материалов*. Окислы и соли Т. могут использоваться в радиоэлектронной технике, как кристаллофосфоры и *люминофоры*.

Лит.: Савицкий Е. М. [и др.]. Сплавы редкоземельных металлов. М., 1962; Фигуровский Н. А. Открытие химических элементов и происхождение их названий. М., 1970; Савицкий Е. М., Терехова В. Ф. Металловедение редкоземельных металлов. М., 1975.

В. Ф. Терехова.

**ТЕРМИТ** (от греч. θερμη — тепло) — горючая порошкообразная смесь металла и окислителя, выделяющая при сгорании большое количество тепла. Содержит порошки алюминия, магния, титана или циркония, а также термодинамически непрочных окислов (напр., пятиокиси ванадия, ниобия, тантала, трисокиси хрома, молибдена и вольфрама), окислов металлов триады железа, окислов меди,



бария или марганца. Наиболее распространены железозалюминиевый Т., представляющий собой смесь порошков *окалина* и алюминия. Окислительно-восстановительная реакция в этой смеси протекает по уравнению  $3\text{Fe}_2\text{O}_4 + 8\text{Al} = 9\text{Fe} + 4\text{Al}_2\text{O}_3 + 774 \text{ ккал}$ . Поскольку в результате реакции температура достигает 2500—2800°С, ее продукты находятся в жидком состоянии и хорошо разделяются (из-за различной уд. массы). Для изготовления Т. используют высокодисперсные порошки с размером частиц 50—300 мкм, обладающие высокой реакционной способностью. Созданы бескислородные Т., действие которых основано на экзотермических реакциях взаимодействия *нитридов*, *хлоридов* и *сульфидов* с различными металлами. Т. приготавливают смешиванием расчетных количеств порошков реагентов в неметаллических смесителях. Используют его в сыпном и уплотненном виде. Массовая скорость реагирования Т. достигает 10—15 г/см<sup>2</sup>.сек. Источниками локального возбуждения реакции в Т. служат запальные составы из смесей легких металлов (алюминия, магния) и сильных окислителей — перекиси бария, двуокиси марганца, бертолетовой соли, селитры, безводного гипса и сернистого алюминия, а также легко поджигаемая магниевая фольга, нагреваемая электрическим током спираль из *нихрома*, пламя от газовой горелки или дуга от графитовых электродов. Т. применяют в различных отраслях техники. Термитную сварку используют для соединения рельсов, труднодоступных мест металлических и железобетонных конструкций, валов, труб, листов и др. С помощью Т. заваривают отверстия и наплавляют металл на изношенные поверхности. В военной технике используют термитозажигательные и пиротехнические составы. В цветной и черной металлургии Т. в виде металлотермической шихты с добавками *флюсов* применяют для получения *чистых металлов*, спец. *лигатур* и *ферросплавов*.

*Лит.*: Шидловский А. А. Основы пиротехники. М., 1954; Науменко В. С., Воробьев А. А. Термитная сварка рельсов. М., 1969; Металлотермические процессы в химии и металлургии. Новосибирск, 1971.

В. А. Подергин.

**ТЕРМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА** металлов (от греч. θερμη — тепло) — обработка, состоящая из нагрева металлов и сплавов до требуемой температуры, выдержки (если необходимо) и охлаждения с заданной скоростью до определенной температуры. Изменяет структуру металла, обуславливая тем самым получение нужных св-в. Первые сведения о применении некоторых видов Т. о. относятся к концу 3-го тысячелетия до н. э. (закаленные стальные мечи, найденные в индийских гробницах). Цементация железных ножей и наконечников копий была известна в начале 1-го тысячелетия до н. э. Научные основы Т. о. заложил (1868) рус. металлург Д. К. Чернов (см. *Критические точки*). Позже, в конце 19 и начале 20 в., на основе *диаграмм состояния* были разработаны мн. технологические режимы Т. о. Применение *рентгеноструктурного анализа*, *электронномикроскопического анализа* и *электронографического анализа* позволило установить изменения в расположении атомов в кристаллах, происходящие в результате Т. о., и заложить основы теории Т. о. Процессы Т. о. подразделяют на собственно термическую обработку (воздействием только тепла — закалку, отжиг, отпуск, старение), термомеханическую (сочетанием пластического деформирования и термического воздействия) и химико-термическую (сочетанием воздействия тепла с изменением хим. состава металла). По воздействию на структуру и, следовательно, на св-ва с Т. о. не могут сравниться мсх., ни др. воздействия. Упрочняющая Т. о. (напр., *закалка*) повышает прочность, износостойкость и хладостойкость металлов. Умягчающая Т. о. (напр., *отжиг*, *отпуск*) обеспечивает их высокую пластичность и штампуемость. Спец. виды Т. о. придают сплавам, напр. электротехнической стали, ценные физ. св-ва. Характерны следующие процессы, протекающие при обработке стали. **П р е в р а щ е н и я в с т а л и п р и н а г р е в е**. Первой стадией мн. видов Т. о. стали является *аустенитизация*. При нагреве доэвтектоидной стали заро-

дыши *аустенита* возникают на границах *феррита* и *цементита*. После аустенизации образовавшиеся мелкие зерна аустенита продолжают расти. При превращении *перлита* в аустенит удельный объем уменьшается прилб. на 1%, что вызывает фазовый наклеп аустенита, а затем и его первичную рекристаллизацию. Размер зерна аустенита сильно влияет на св-ва стали, в особенности на ее ударную вязкость. Превращения аустенита в процессе непрерывного охлаждения с разной скоростью описываются *диаграммами термокинетическими*, распад переохлажденного аустенита при постоянной т-ре — *диаграммами изотермическими*. Закалка стали. В результате интенсивного охлаждения (скорость охлаждения должна быть выше критической, обеспечивающей получение структуры мартенсита без наличия в ней участков перлита, феррита и т. д.) аустенит превращается в *мартенсит*, в к-ром концентрация углерода та же, что и в аустените. Чем меньше критическая скорость, тем глубже прокаливается изделие. Критическая скорость уменьшается с повышением содержания углерода, легирующих примесей (кроме кобальта), с увеличением размеров зерна аустенита и его однородности. Превращение начинается при т-ре  $M_n$ , заканчивается при т-ре  $M_k$  (см. *Диаграмма состояния железо — углерод*), протекает только при непрерывном охлаждении. Пластины мартенсита растут с огромной скоростью (в длину — до 5 км/сек) до определенного размера, после чего их рост прекращается, а новые пластины возникают в новых центрах кристаллизации. В сплавах, закаленных на мартенсит, он может при нагреве превращаться в аустенит. В углеродистых сталях вследствие высокой подвижности атомов углерода в растворе внедрения диффузионный распад мартенсита происходит раньше, чем достигается т-ра перехода мартенсита в аустенит. При *мартенситных превращениях* решетка аустенита закономерно перестраивается в решетку мартенсита; атомы не обмениваются местами, а лишь смещаются относи-

тельно друг друга (относительно своих ближайших соседей) на расстояния, не превышающие межатомные. Отпуск стали. Отпуск закаленной стали осуществляют для уменьшения хрупкости и снижения напряжений, возникающих в результате быстрого и неравномерного (в изделиях сложной формы) охлаждения. С этой целью сталь нагревают до заданной т-ры (не выше  $A_{c1}$ ), а затем выдерживают при этой т-ре. Основным процессом является распад мартенсита с выделением карбидов, проходящим через стадии предвыделения, выделения промежуточных метастабильных карбидов, превращения их в цементит и его *сфероидизации* и *коагуляции*. Старение стали. Закалочное (термическое) старение стали представляет собой начальную стадию распада пересыщенного *твердого раствора*, образующегося при быстром охлаждении, вследствие уменьшения растворимости углерода и легирующих элементов в осн. металле с понижением т-ры. В результате диффузии этот раствор самопроизвольно распадается на две или более фаз в соответствии с диаграммами состояния. Старение используют для повышения прочности (алюминиевых, медных) и жаропрочности (никелевых) сплавов. При деформационном старении (изменении св-в после холодного деформирования или после деформирования при т-ре выше комнатной, но ниже т-ры рекристаллизации) сталь упрочняется и охрупчивается. Деформационное старение при выдержке после деформирования наз. статическим, а при деформировании — динамическим. Деформационное старение возникает в результате взаимодействия примесных атомов (углерода и азота) с *дислокациями*, введенными деформацией, и блокирования этими атомами дислокаций (см. также *Старение металлов*). Превращение аустенита в бейнит. При изотермическом распаде переохлажденного аустенита или при непрерывном охлаждении из области устойчивого аустенита в интервале т-р 500—250°С образуется структура *бейнита*. Превращение начинается с перераспределения углерода: в аустените образуются участки, обогащенные углеродом, и участки, обедненные им.

В обогащенных участках выделяется карбид, после чего обедненный аустенит превращается в мартенсит и отпускается. В бейнитных сталях структура бейнита формируется при переохлаждении на воздухе (напр., в сталях с 0,5% Мо и 0,0003% В). *Термомеханическая обработка* стали заключается в сочетании пластического деформирования аустенита с образованием мартенсита при закалке, следующей непосредственно за деформированием (во избежание рекристаллизации аустенита) в низком отпуске. Мартенсит наследует дислокационную структуру аустенита: возникающая при закалке высокая плотность дислокаций в мартенсите в результате суммирования дислокаций, наследуемых от аустенита, и новых дислокаций, возникающих при образовании мартенсита, обуславливает более высокую прочность стали после термомеханической обработки, чем получаемую при обычной закалке с низким отпуском; при этом сохраняется достаточно высокая пластичность стали (см. также *Термомеханическая обработка металлов*). *Термическое упрочнение прокатных изделий* состоит в закалке с последующим самоотпуском или отпуском изделий на выходе из прокатного стана с целью повышения прочности при достаточно высокой пластичности, повышения ударной вязкости и хладостойкости. В процессе прокатки зерна аустенита деформируются (повышается плотность дислокаций) и измельчаются. Аустенит низкоуглеродистых сталей превращается в мартенсит при высоких т-рах. В результате при больших скоростях охлаждения образуется структура отпущенного мартенсита. Критическая скорость охлаждения при закалке низкоуглеродистой стали невелика (напр., у стали с 0,2% С составляет 500 град/сек), что позволяет получать структуры без избыточного феррита. Прочность проката повышается в 1,5—2 раза при сохранении высокой пластичности, вследствие чего экономия достигает 30—50%. Для нагрева с большой скоростью или для нагрева под закалку поверхности изделий применяют *индукционный нагрев* токами высокой частоты и др. виды электронагрева (см. *Электротермическая обработка*

металлов). Обработка холодом (см. *Холодом обработка металлов*) резко снижает количество остаточного аустенита. Различные способы закалки (прерванная, прерывистая, струями воды, с самоотпуском, *изотермическая закалка* и т. д.) позволяют избежать трещин и др. дефектов. При отжиге доэвтектоидную сталь нагревают выше т-ры  $A_{с3}$ , а затем медленно охлаждают. В результате аустенит превращается в перлит и феррит, происходит полная перекристаллизация, измельчаются зерна, снижается твердость стали, снимаются напряжения и т. д. Отжиг применяют для сфероидизации карбидов, *изотермический отжиг* — для ускорения процесса, *омогенизацию* — для уменьшения дендритной ликвации. *Нормализация* стали дает возможность в доэвтектоидной стали получить структуру перлита и феррита. Охлаждение на воздухе обуславливает образование перлита с более тонкими пластинками цементита, чем при охлаждении с печью, более высокую прочность стали, чем при отжиге, уменьшает загрязненность печей по сравнению с загрязненностью при отжиге. Поэтому отжиг часто заменяют нормализацией. Однако *улучшение* значительно эффективнее, чем нормализация, повышает прочность, хладостойкость и т. д. *Химико-термическая обработка* стали изменяет хим. состав, структуру и св-ва поверхностных слоев стальных изделий (см. также *Химико-термическая обработка металлов*). При цементации поверхностный слой низкоуглеродистых сталей обогащают углеродом, чтобы получить после закалки и низкого отпуска высокую твердость и износостойкость, сохраняя вязкую сердцевину. После цементации сталь подвергают закалке (одинарной или двойной) и низкому отпуску (см. также *Цементация*). При азотировании поверхностный слой металла обогащают азотом в потоке аммиака (при т-ре 480—650° С) для создания тонкого твердого, износостойкого и стойкого против коррозии слоя. Азотируют легированную сталь (напр., марки 38ХМЮА), поскольку хром, молибден, алюминий и др. эле-

менты образуют устойчивые дисперсные нитриды, тогда как железо — неустойчивые нитриды. После азотирования термообработки не требуется (см. также *Азотирование*). При *цианировании* поверхность стали обогащают одновременно углеродом и азотом (обычно на глубину 0,1—0,2 мм). Различают цианирование высокотемпературное (750—950° С) и низкотемпературное (550° С). При высокотемпературном цианировании диффундирует в основном углерод, при низкотемпературном — азот. В первом случае изделия закаливают и отпускают после цианирования, во втором случае — до него. Боромирование резко повышает твердость, износостойкость и коррозионную стойкость стали (см. также *Боромирование*).

Лит.: Бочвар А. А. Основы термической обработки сплавов. М.—Л., 1940; Гуляев А. П. Термическая обработка стали. М., 1960; Металловедение и термическая обработка стали. Справочник, т. 1. М., 1961; Стародубов К. Ф. и др. Термическое упрочнение проката. М., 1970; Бабич В. К., Гуль Ю. П., Долженков И. Е. Деформационное старение стали. М., 1972; Новиков И. И. Теория термической обработки металлов. М., 1974. К. Ф. Стародубов.

**ТЕРМИЧЕСКАЯ УСТАЛОСТЬ** — усталость материалов при малом числе циклов напряжений, вызванных циклическим колебанием температуры. Обусловлена знакопеременными пластическими деформациями, возникающими в результате воздействия циклических температурных напряжений первого и второго рода. Напряжения первого рода появляются вследствие статической неопределенности при неравномерных нагревах или охлаждениях материала, а также при равномерных нагревах или охлаждениях материала, на которые наложены внешние мех. связи. Эти напряжения определяются методами термоупругости и термопластичности. Зависимость между пластической деформацией и числом циклов до разрушения описывается ф-лой  $N_p^a \Delta \epsilon_{пл} = C$ , где  $N_p$  — число циклов до разрушения;  $\Delta \epsilon_{пл}$  — величина пластической деформации за цикл;  $a$  и  $C$  — параметры, зависящие от физико-мех. св-в материала. Разрушение материалов вследствие Т. у.

в этом случае зависит от параметров температурного цикла (средней т-ры цикла  $T_m$  и интервала колебания т-ры  $\Delta T$ ), поэтому формула приобретает вид

$$N_p^a \Delta \epsilon_{пл} \exp \left[ \frac{1}{2} (M_1 \Delta T + M_2 T_m) \right] = C,$$

где  $M_1$  и  $M_2$  — постоянные материала. Напряжения второго рода (термоструктурные) возникают в материалах с различной текстурой, даже если нет температурного градиента. В этом случае определяющими являются микроструктурная *анизотропия* и микроструктурная неоднородность материала. Величину термоструктурных напряжений, возникающих при нагревах и охлаждениях между зернами металлов с температурными коэфф. линейного расширения  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  и модулями *упругости*  $E_1$  и  $E_2$ , определяют (приблизительно) по ф-ле

$$\sigma = (\alpha_1 - \alpha_2) \Delta T E_1 E_2 / (E_1 + E_2).$$

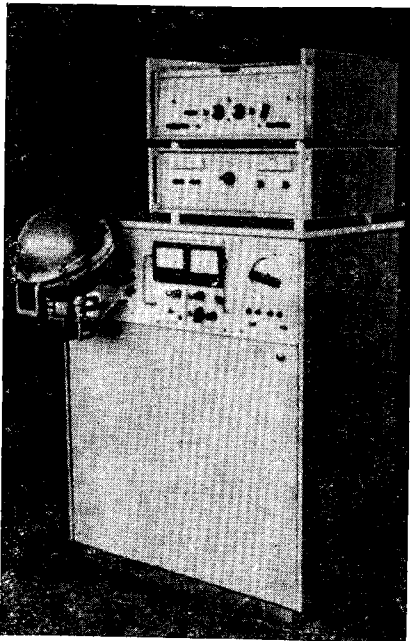
Эти напряжения после определенного числа циклов вызывают появление пластических деформаций, интенсивно возрастающих от цикла к циклу. Если число циклов достаточно велико, накопление таких деформаций приводит в конечном счете к накоплению *трещин* в отдельных зернах или по *границам зерен*, а затем к полному разрушению материала. Действие циклических температурных напряжений необратимо изменяет форму в результате одностороннего накопления пластических деформаций вследствие *релаксации* напряжений в микрообъемах. Способность материалов сопротивляться Т. у. позволяет оценивать долговечность элементов конструкций, эксплуатируемых в условиях многократных нагревов и охлаждений. Эту способность определяют, используя методы качественные (позволяющие лишь сравнительно оценивать сопротивление материала циклическим нагревам и охлаждениям) и количественные (позволяющие сопоставлять различные материалы по их способности сопротивляться Т. у. с количественной оценкой осн. параметров, приводящих материал к разрушению в условиях многократных нагревов и охлаждений). При малых перепадах

т-р сопротивлению Т. у. велико у материалов с высокой жаропрочностью (напр., у сплавов типа ЭИ867). Сопротивление Т. у. повышается со снижением (без одновременного ухудшения полезных мех. св-в) температурных напряжений, в частности с увеличением теплопроводности, уменьшением температурного коэфф. линейного расширения, повышением сопротивления окислению. Из мех. св-в важно повышение пластичности и жаропрочности. См. также *Усталость материалов*.

Лит.: Давиденко Н. Н., Лихачев В. А. Необратимое формоизменение металлов при циклическом тепловом воздействии. М.—Л., 1962; Писаренко Г. С., Мажаровский Н. С., Антипов Е. А. Сопротивление жаропрочных материалов нестационарным силовым и температурным воздействиям. К., 1974; Мэнсон С. Температурные напряжения и малоцикловая усталость. Пер. с англ. М., 1974. Н. С. Мажаровский.

**ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ** — анализ превращений, происходящих в материале при нагреве или охлаждении. Тепловые эффекты превращений обнаруживаются по вызванным ими изменениям т-ры. В процессе Т. а.

Высокотемпературный дифференциальный термoанализатор ВДТА-8, используемый в термическом анализе.



устанавливают сам факт превращения и определяют т-ру, при к-рой оно протекает. Могут быть оценены также длительность превращения, относительная величина теплового эффекта. Различают несколько разновидностей анализа. В простейшем случае периодически или непрерывно регистрируют т-ру исследуемого образца при плавном нагреве или охлаждении. На полученных кривых т-ра — время все превращения проявляются в виде характерных перегибов и площадок (остановок). В качестве датчиков т-ры используют все виды термометров, но чаще — термоэлектрические, а для высоких т-р (свыше 2000—2500° С) — оптические. Для автоматической регистрации кривых т-ра — время применяют устройства с движущейся фотопластинкой, барабаны с фотобумагой, автоматические регистрирующие милливольтметры или потенциометры. При высоких (сотни и тысячи град/сек) скоростях изменения т-ры используют осциллографы. В т. п. производном Т. а. регистрируется (в функции времени или т-ры) скорость нагрева или обратная ей величина — производная времени по т-ре. В дифференциальном Т. а. регистрируется разность т-р исследуемого образца и эталона (в к-ром не происходит превращений в исследуемом интервале т-р) как функция т-ры или времени. Превращения при этом проявляются в виде характерных пиков (т. п. термических эффектов). В качестве датчика разности т-р образца и эталона обычно используют дифференциальную термопару, а также дифференциальные пирометры сопротивления и оптические пирометры. Т. а. — единственный метод анализа, позволяющий в процессе одного опыта обнаруживать превращения при изменении т-ры в твердом состоянии и при переходе в жидкое и газообразное. Производный и особенно дифференциальный Т. а. отличаются, кроме того, высокой чувствительностью, дающей возможность обнаруживать превращения, сопровождающиеся весьма малыми тепловыми эффектами, исследовать небольшие (доли миллиграмма) образцы. Установки

для Т. а. (рис. с. 535)—сложные автоматизиров. аппараты, позволяющие проводить исследования при низких (порядка — 200° С) или высоких (до 2500° С) т-рах, в вакууме или контролируемых средах, при высоком (несколько тысяч атмосфер) давлении и др. Иногда применяют комбинированные установки — для проведения Т. а. и одновременного получения информации об исследуемом образце др. методами (см. *Дилатометрический анализ, Волюмометрический анализ, Масс-спектральный анализ*). Т. а. находит все более широкое применение в физике, химии, геологии, металлофизике, металлургии. С его помощью определяют зависимость т-р фазовых превращений от хим. состава (см. также *Физико-химический анализ*), устанавливают фазовый состав смесей (напр., горных пород) по характерным для той или иной фазы термическим эффектам, изучают температурные условия и кинетику реакций.

*Лит.:* Пилоян Г. О. Введение в теорию термического анализа. М., 1964; Берг Л. Г. Введение в термографию. М., 1969; Материалы V Всесоюзного совещания по термическому анализу. «Известия Сибирского отделения АН СССР. Серия химических наук», 1974, в. 4, № 9. Ю. А. Кочержинский.

**ТЕРМИЧЕСКОЕ РАСШИРЕНИЕ** — изменение размеров тела в процессе нагревания при постоянном давлении. Т. р. твердых тел связано с ангармонизмом колебаний атомов и происходит гл. обр. вследствие увеличения амплитуды этих колебаний относительно среднего положения. Характеризуется объемным коэфф. Т. р. (или температурным коэфф. объемного расширения)

$$\alpha_V = \frac{1}{V} \left( \frac{dV}{dT} \right)_p,$$

где  $V$  — объем;  $T$  — т-ра;  $p$  — давление. Для характеристики Т. р. твердых тел используют также линейный коэфф. Т. р. (или температурный коэфф. линейного расширения)

$$\alpha_L = \frac{1}{l} \left( \frac{dl}{dT} \right)_p,$$

где  $l$  — первонач. длина тела вдоль выбранного направления (табл.).

Значение коэффициента Т. р. в общем виде получают из ур-ния состояния. Т. р. изотропных тел (металлов) связано с др. св-вами, также зависящими от амплитуды колебаний атомов, напр. *теплоемкостью*. Эта связь описывается ур-нием  $\alpha = \gamma c_V / 3V$ , известным как закон Грюнайзена, где  $\gamma$  — постоянная Грюнайзена, характеризующая отношение между притягивающими и отталкивающими силами в кристал-

лах;  $\chi = \frac{1}{V} \left( \frac{dV}{dp} \right)_T$  — изотермическая сжимаемость;  $c_V$  — теплоемкость при постоянном объеме;  $V$  — мол. объем. В общем случае  $\alpha = \alpha_x + \alpha_y + \alpha_z$ , причем различие или равенство коэфф. линейного Т. р.  $\alpha_x$ ,  $\alpha_y$  и  $\alpha_z$  вдоль кристаллографиче-

**Коэффициенты линейного термического расширения твердых материалов**

Материал	Температура или область температур, °С	$\alpha \cdot 10^6$ (истинный при определенной т-ре или средний для области т-р), град <sup>-1</sup>
Селен	50	49,2
Свинец	20	27,6
Гипс	12÷25	25,0
Лед	—5÷+1	23,7
Алюминий	20	24,3
Латунь (71,5% Cu + + 27,7% Zn + + 0,5% Pb + 0,3% Sn)	40	18,6
Серебро	20	19,5
Бронза (86,3% Cu + + 9,7% Sn + 4,0% Zn)	40	17,8
Медь	20	16,8
Никель	20	12,8
Железо	20	11,7
Никелевая сталь:		
с 20% Ni	0÷20	11,5
с 30,4% Ni	20	5,04
с 36,1% Ni	0÷20	0,9
с 50,7% Ni	20	9,92
Платина	20	9,1
Кремний	—191÷—155 —155÷—122 50	—0,22 —0,28 7,8
Вольфрам	20	4,98
Карборунд	10÷410	2,34
Дуралюмин	20÷100	2,2
Алмаз	50	1,32

осей  $x$ ,  $y$  и  $z$  определяется симметрией кристалла. Так, у кристаллов с кубической решеткой, как и у изотропных тел, коэфф. Т. р. вдоль всех кристаллографических осей одинаковы. В ограниченном интервале т-р можно принять с хорошим приближением соотношение  $\alpha_V = 3\alpha_L$ . Коэфф. Т. р. быстро увеличивается (пропорционально  $T^3$ ) при низких т-рах, значительно изменяется до характеристической т-ры Дебая, выше нее становится почти постоянным. С повышением т-ры он обычно возрастает, однако есть исключения. Так, вода при нагревании от 0 до 4° С при атм. давлении сжимается, а с дальнейшим повышением т-ры расширяется. Нек-рые металлы, напр. кадмий, цинк и индий, в условиях низких т-р характеризуются отрицательной величиной линейного коэфф. Т. р. в отдельных направлениях, но их объемное расширение остается положительным. Поскольку коэфф. Т. р. зависит от т-ры, мн. неорганические материалы нельзя характеризовать величинами этого коэфф., полученными при комнатной т-ре. В связи с этим, оценивая, напр., величину термических напряжений в изделиях, изготовленных из неорганических материалов, пользуются коэфф. Т. р., измеренным в рабочем интервале т-р. Коэфф. Т. р. определяют методами *дилатометрического анализа*. Т. р. учитывают при конструировании приборов, установок и машин, эксплуатируемых в условиях

изменяющихся т-р. На Т. р. основано действие мн. физ. приборов.

*Лит.:* Финкель В. А. Высокотемпературная рентгенография металлов. М., 1968; Ларионов Л. Н., Черепин В. Т., Гуревич М. Е. Автоматизация контроля и исследования металлов. К., 1971; Таблицы физических величин. Справочник. М., 1976; Робертс Дж. Теплота и термодинамика. Пер. с англ. М.—Л., 1950; Гиршфельдер Дж., Кертисс Ч., Берд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей. Пер. с англ. М., 1961. Р. И. Куриат.

**ТЕРМОБИМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ**, термобиметаллы — материалы, состоящие из двух разнородных, прочно соединенных между собой слоев металлов или сплавов, обладающих различными коэффициентами *термического расширения*. В пром. масштабах используются с начала 20 в. Осн. характеристиками Т. м. являются чувствительность к изменению т-ры, удельное *электрическое сопротивление* и рекомендуемый температурный интервал служб (табл.). Чувствительность Т. м. к изменению т-ры определяется в основном разностью коэфф. термического расширения слоев и характеризуется величиной удельного изгиба и коэфф. чувствительности. Наибольшей чувствительностью к изменению т-ры обладает Т. м. марки ТБ2013, который изготовляют из марганцевомедноникелевого сплава 75ГНД (75% Mn, 15% Ni, 10% Cu) и из инвара (железоникелевый сплав

Свойства термобиметаллических материалов

Марка материала	Слой с большим коэффициентом термического расширения	Слой с малым коэффициентом термического расширения	Удельный изгиб, град <sup>-1</sup>	Коэффициент чувствительности $\times 10^6$ , град <sup>-1</sup>	Удельное электро-сопротивление, ом $\cdot$ мм <sup>2</sup> / м	Рекомендуемый температурный интервал служб, °С
ТБ2013	75ГНД	36Н	0,20	30—36	1,08—1,18	—60÷200
ТБ1353	Л62	36Н	0,13	19,5—25	0,14—0,20	—50÷200
ТБ1243	24НХ	36Н	0,12	18—22	0,38—0,43	—50÷200
ТБ1253	24НХ	36Н	0,12	18—22	0,15—0,18	—50÷200
ТБ1032	19НХ	42Н	0,105	15,5—18,5	0,67—0,73	—60÷300
ТБ0921	38НХТЮ	45НТЮ	0,09	12—16	0,87—0,97	—60÷420
ТБ0831	24НХ	50Н	0,075	10—13	0,55—0,60	—50÷400

**П р и м е ч а н и е:** Материалы марок ТБ1243 и ТБ1253 изготовляют с промежуточным слоем соответственно никеля НП2 и меди М1.

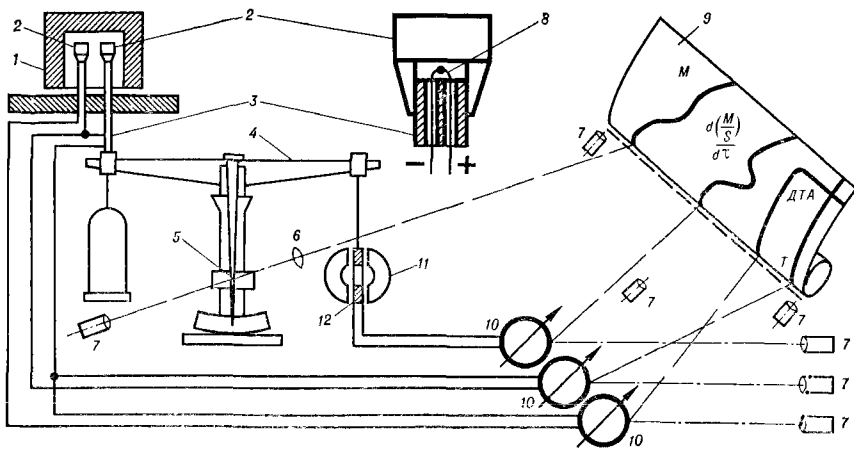
с 36% Ni). Вследствие высокого показателя чувствительности этот Т. м. используется шире, чем др. композиции. Произ-во Т. м. состоит из получения металла составляющих, соединения слоев и прокатки двухслойной заготовки на ленту. Основной задачей является соединение слоев. Известно более 20 способов получения Т. м.: совместное пластическое деформирование, заливка металла на твердую пластину, последовательная заливка двух металлов, пайка, наплавка и т. д. Широкое применение нашел т. н. пакетный способ изготовления заготовок Т. м. По этому способу пакет, состоящий из двух пластин, сутунок или слябов, подвергают горячей прокатке. Подлежащие соединению поверхности заготовок предварительно механически обрабатывают и обезжиривают, а затем плоскость разреза пакета герметизируют по периметру сварным швом. При нагреве пакета в герметизированном зазоре между пластинами создается вакуум, а соединяемые поверхности самопроизвольно очищаются от окисных пленок, вследствие чего при последующей горячей прокатке достигается высокое качество соединения слоев. Перспективно изготовление двухслойных заготовок Т. м. электрошлаковой наплавкой, обеспечивающей высокое качество соединения слоев, химическую и структурную однородность наплавленного металла. Этот

способ дает возможность повышать выход годной ленты, стабилизировать св-ва Т. м. Применяют его при произ-ве Т. м. ТБ2013. Поскольку осн. св-вом Т. м. является способность деформироваться (изгибаться) при изменении т-ры, они находят применение для изготовления чувствительных к изменению т-ры биметаллических элементов. Такие элементы используют в приборах для измерения и регулирования т-ры, электрического тока, а также для защиты приборов и аппаратов от токовых и тепловых перегрузок. В соответствии с ГОСТом 10533—63 Т. м. выпускают в виде холоднокатаных лент и полос шириной 10—250 и толщиной 0,1—2,5 мм (при соотношении толщины слоев 1:1 или близкому к нему).

Лит.: Голованенко С. А., Мещандров Л. В. Производство биметаллов. М., 1966; Кашпар Ф. Термобиметаллы в электротехнике. Пер. с чеш. М.—Л., 1961. А. Ш. Городецкий.

**ТЕРМОГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ** — анализ изменения массы материала в зависимости от температуры или продолжительности нагрева; метод *гравиметрического анализа*. Используется с середины 19 в. Основан на законе сохранения вещества. Имеет важное значение, поскольку величина изменения массы, отнесен-

Схема прибора для термогравиметрического анализа: 1 — печь; 2 — платиновый тигель; 3 — фарфоровый стержень; 4 — весы; 5 — оптическая щель; 6 — система линз; 7 — осветитель; 8 — термопара; 9 — светочувствительная бумага; 10 — гальванометр; 11 — постоянный магнит; 12 — многовитковая катушка.





ная к общей массе нагреваемого материала, определяет степень протекания того или иного физико-хим. процесса, напр. *окисления*, кальцинирования, обезвоживания, *десорбции*, а скорость изменения массы — скорость соответствующего процесса. Разновидность Т. а., используемая для исследования скорости изменения массы нагреваемого материала, наз. дифференциальным термогравиметрическим анализом. Если несколько процессов протекают одновременно, Т. а. применяют в сочетании с другими анализами, напр. с *термическим анализом*, дифференциальным термическим анализом и анализом состава выделяющихся газов. Методика Т. а. первоначально сводилась к периодическому точному взвешиванию материала между двумя последовательными нагревами. Точность анализа существенно зависела от степени необратимости процессов. В 30-х гг. 20 в. были созданы термовесы, позволявшие определять изменение массы образцов материала в процессе нагрева. Дальнейшее усовершенствование устройств для Т. а. привело к созданию автоматических приборов (рис.), дающих возможность регистрировать одновременно изменение массы материала, скорость этого изменения и т-ру образца (абсолютную и относительно эталона). Чтобы с помощью прибора определить изменение массы материала, платиновый тигель с исследуемым образцом помещают в печь (на фарфоровый стержень), т-ру к-рой постепенно повышают. В процессе нагрева масса образца изменяется, что влечет за собой отклонение коромысла весов, соединенного с фарфоровым стержнем, а вместе с ним и оптической щели, укрепленной на коромысле. Это отклонение световой сигнал освещенной оптической щели записывает на светочувствительной бумаге в виде кривой (кривой  $M$  на рис.), масштаб к-рой увеличивается системой линз. Скорость изменения массы образца определяют с помощью многовитковой катушки, подвешенной к коромыслу весов и движущейся в однородном магн. поле постоянного магнита. Силовое поле этого магнита индуцирует в катушке ток, напряжение которого пропорционально скорости отклонения коромысла, а све-

товой сигнал гальванометра записывает на светочувствит. бумаге кривую  $d\left(\frac{M}{S}\right)/dt$  (см. рис.) — скорость

изменения массы на единицу площади образца. Если в печь ввести второй тигель, его термопару подключить навстречу термопаре, измеряющей т-ру образца в первом тигле, и поместить во второй тигель эталонный образец (не претерпевающий фазовых превращений и не изменяющий массы), то при нагреве образцов световой сигнал гальванометра зафиксирует в исследуемом образце фазовые превращения (кривая  $DTA$  на рис.). Т-ру образца фиксируют с помощью термопары и гальванометра, световой сигнал к-рого записывает на светочувствительной бумаге кривую  $T$  (см. рис.). Такую кривую можно оценить количественно, если бумага соответствующим образом разлинеена. Т. а. приобрел наибольшее значение при контроле обезвоживания минералов. Особенность зависимости изменения массы материала от т-ры нагрева позволяет установить, является ли испаряемая вода адсорбционной, кристаллизационной или конституционной. Так, кристаллизационная вода выделяется скачком при нагреве кристаллогидрата до определенной т-ры, а в процессе нагрева *цеолитов* обезвоживание происходит постепенно, без нарушения кристаллической решетки (изменяются лишь оптические св-ва). Некоторыми особенностями отличается также обезвоживание мегамиктных минералов: большая часть воды, выделяемой до т-ры  $300^\circ\text{C}$ , — адсорбционная; при дальнейшем нагреве из решетки удаляются группы гидроксидов. Термогравиметрический и дифференциальный термогравиметрический анализы дают возможность исследовать окисление металлов, нагревая их на воздухе. На поверхности, напр., молибдена образуется летучий окисел, и масса его образца уменьшается с постоянной скоростью. Масса же образца вольфрама увеличивается по параболическому закону, поскольку растет количество окислов на его поверхности. Важнейшей характеристикой *карбонатов*, опреде-

ляемой методами термогравиметрического и дифференциального термогравиметрического анализов, является скорость их разложения при различных температурах.

Лит.: Дорфман Я. Г. Лавуазье. М., 1962; Сарахов А. И. Веса в физико-химических исследованиях. М., 1968; Ларионов Л. Н., Черепин В. Т., Гуревич М. Е. Автоматизация контроля и исследования металлов. К., 1971.

Л. Н. Ларионов.

**ТЕРМОЗИТ** — то же, что и *шлаковая пемза*.

**ТЕРМОЗИТОБЕТОН** — то же, что и *шлакопемзобетон*.

**ТЕРМОМАГНИТНАЯ ОБРАБОТКА металлов** — термическая обработка металлов, осуществляемая полностью или частично в постоянном, переменном или импульсном магн. поле. Влияние Т. о. на св-ва металлов установлено в 1913 г. в Англии: после *отжига* в магн. поле железокремнистого сплава (~ 3% Si) был отмечен рост макс. *магнитной проницаемости* (до 45%) и *остаточной намагниченности*, а также снижение *коэрцитивной силы*. При Т. о. в металлах дополнительно (к любым видам *анизотропии*, существовавшим в них) возникает внешняя (индуцированная) *магнитная анизотропия*, к-рая почти всегда одноосна: металлы вдоль некоторой оси намагн. легче, чем поперек. Влияние магн. поля на магн. св-ва имеет особое значение для термообработки магнитно-тв. сплавов; с помощью Т. о. можно достичь ориентированности структуры в направлении действия магн. поля и тем самым добиться значительного улучшения св-в. Кроме того, магн. поле может оказывать воздействие на физ. процессы, протекающие при термообработке. В сталях с повышенным содержанием углерода (> 0,6%) паложение магн. поля во время превращения *аустенита* в *мартенсит* усиливает процессы самоотпуска (см. *Отпуск* в термообработке) уже в ходе охлаждения при *закалке*, что увеличивает *пластичность* и *ударную вязкость*. В результате чего повышается реализуемая *прочность*. Уменьшение количества остаточного аустенита под воздействием магн. поля также несколько повышает пластичность и прочность. Это явле-

ние использовано при разработке кратковременного (до 30 мин) магн. отпуска закаленной *быстрорежущей стали*, применяемого вместо обычного длительного трехкратного отпуска и приводящего к таким же (и даже несколько повышенным) стойкостным характеристикам. Повышает прочностные св-ва сталей в термообработке *магнитная обработка* (термомагнитная обработка с одновременным мех. деформированием материала в направлении магн. поля). Магн. поле несколько ускоряет *диффузию* атомов внедрения и усиливает текстуру *рекристаллизации*. Кроме магнитоострикционных эффектов (важных для структур, когда сосуществуют ферромагнитный мартенсит и парамагнитный аустенит) и сил, возникающих при взаимодействии вихревых токов с переменным магн. полем, существенно изменение термодинамических потенциалов. При наложении магн. поля во время фазовых переходов увеличивается разность термодинамических потенциалов фаз вследствие разности в величинах намагниченности фаз (мартенсита и аустенита). Увеличение напряженности магн. поля вызывает расширение области существования фазы с более высокой намагниченностью, подобно тому, как уменьшение давления способствует переходу, сопровождающемуся увеличением объема. По этим же причинам повышение интенсивности распада мартенсита в процессе закалочного охлаждения (усиление самоотпуска) или при низком отпуске под влиянием магн. поля аналогично по своей природе влиянию на распад мартенсита паложение всестороннего давления. Термомагнитную обработку *магнитных материалов* используют, напр., для получения прямоугольной петли гистерезиса и при изготовлении сплавов для постоянных магнитов. Термомагнитная обработка некоторых сплавов (напр., *альни*) повышает их магн. энергию. Разработаны также разновидности Т. о. для повышения магн. св-в тонких магн. пленок, ферритов, мелких частиц, для обработки материалов в магн. поле при низких т-рах и др.

Лит.: Кривоглаз М. А., Садовский В. Д. О влиянии сильных магнитных полей на фазовые переходы. «Физика металлов и металловедение», 1964, т. 18,

М. Л. Бернштейн.

**ТЕРМОМАГНИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ** — магнитные материалы с сильной температурной зависимостью намагниченности насыщения в рабочем интервале температур. Первыми Т. м., нашедшими практическое применение, были медноникелевые сплавы — кальмаллон А и В (в 1925 и 1930) и железоникелевый сплав — термоперм (в 1934). Кальмаллон обладает обратимыми св-вами и могут применяться при пизких т-рах без ограничений, но отличаются малой крутизной терромагнитной характеристики (зависимости намагниченности от т-ры). Рабочий интервал т-р термоперма от 0 до 50° С. При охлаждении ниже т-ры 0° С его магн. св-ва необратимо ухудшаются из-за мартенситного превращения. Наиболее распространены Т. м. на основе сплавов железо — никель, легированных (с целью подавления мартен-

ситного превращения и изменения т-ры Кюри) хромом, марганцем (табл. 1) или алюминием. Т. м. выпускают в виде сплавов или многослойных материалов. Многослойные материалы состоят из слоев с разным хим. составом и неодинаковыми Кюри точками, вследствие чего их терромагнитная характеристика спрямляется (табл. 2).

Немагнитные физ. св-ва Т. м. близки: уд. электрическое сопротивление  $0,9 \div 1,0$  ом·мм<sup>2</sup>/м, плотность  $8,0 \div 8,15$  г/см<sup>3</sup>, предел прочности на растяжение  $46 \div 47$  кгс/мм<sup>2</sup>, предел текучести  $20 \div 22$  кгс/мм<sup>2</sup>, коэфф. термического расширения ( $13 \div 15,5$ )  $10^{-6}$  град<sup>-1</sup> (усреднение по интервалу т-р  $20 \div 400^\circ$  С), твердость по Бринеллю  $180 \div 220$ . Терромагнитные сплавы получают выплавкой в открытых индукционных печах, многослойные материалы —

Т а б л и ц а 1. Химический состав и свойства терромагнитных материалов (сплавов)

Марка материала	Содержание элементов, %				Рабочий интервал т-р, °С	Проницаемость (при 1400 э), гс/э	Температурный коэффициент, %/град
	Fe	Ni	Cr	Легировующий элемент			
31НХГ (ЭП-544)	Основа	31,0—32,0	2,8—3,8	Хром, марганец	—60÷ +70	3,0—3,5	0,6—1,1
31НХ (ЭП-545)	»	31,0—32,0	3,0—3,8	Хром	—60÷ +90	3,51—4,1	0,6—1,0
32НХ (ЭП-546)	»	31,5—32,5	3,0—4,0	»	—60÷ +110	4,11—5,2	0,3—0,7
33НХ (ЭП-547)	»	32,5—34,0	3,0—3,8	»	—60÷ +160	5,21—6,5	0,3—0,7

Т а б л и ц а 2. Химический состав и свойства многослойных терромагнитных материалов

Марка материала	Содержание элементов, %				Рабочий интервал т-р, °С	Индукция (в поле 100 э при т-ре 20° С), гс	Крутизна терромагн. характеристики (при 100 э), гс/град
	Fe	Ni	Cr	Al			
ТКМ-08-1	Основа	30,5—31,5	2,0—12,5	<0,05	—60÷ +80	2360	38
ТКМ-09-1	»	30,5—31,8	2,5—12,0	<0,05	—60÷ +90	2670	38
ТКМ-012-1	»	32,5—33,5	4,5—14,2	<0,05	—60÷ +120	3360	33,5
ТКМ-015-1	»	32,5—33,5	1,6—14,2	<0,05	—60÷ +145	4120	32,8
ТКМ-015-2	»	32,5—33,5	1,6—14,2	<0,05	—60÷ +145	5750	См. примечания
ТКМ-017-1	»	32,5—34,3	1,6—14,2	<0,05	—60÷ +170	4900	32,5

Примечания: 1. Для многослойных материалов указан интервал изменения состава по слоям. 2. У всех многослойных материалов форма терромагнитной характеристики — прямая, за исключением материала марки ТКМ-015-2 (у него она выпуклая).

совместной горячей, а затем холодной прокаткой карточек из горячекатаных листов отдельных сплавов. Требуемые магн. св-ва сплавы приобретают непосредственно после холодной прокатки или после непродолжительного *отжига*, многослойные материалы — после снимающей *наклеп* термообработки. Осн. способ обработки Т. м. — холодная прокатка. Сплавы марок ЭП-544, ЭП-545, ЭП-546 и ЭП-547 обрабатывают ковкой. Т. м. используют в магн. пунтах измерительных приборов и устройств, содержащих магн. цепи, для коррекции или компенсации температурных изменений рабочего магн. потока, а также для датчиков температуры, в особенности бесконтактных.

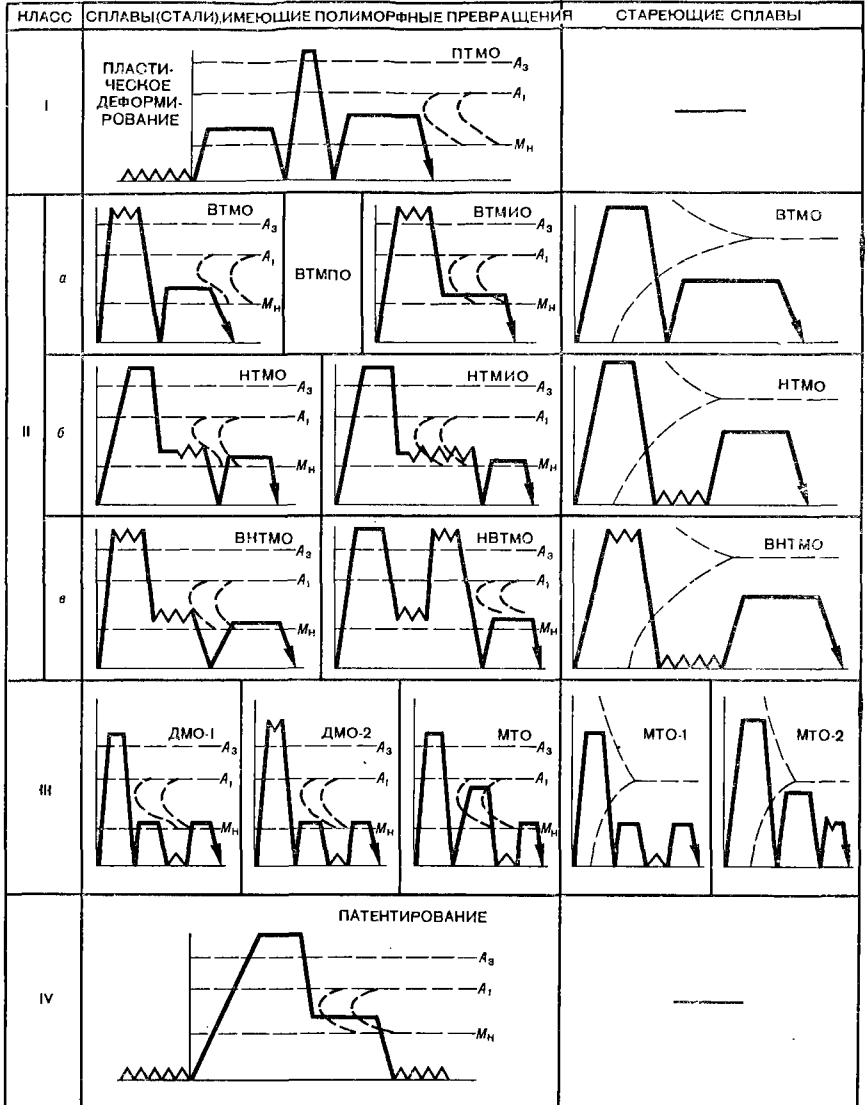
Лит.: Прецизионные сплавы. Справочник. М., 1974; Бозорт Р. М. Ферромагнетизм. Пер. с англ. М., 1956.

И. Г. Гутюцкий.

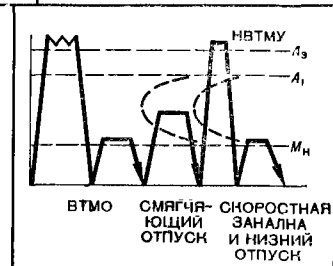
**ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА** металлов — термическая обработка, совмещенная с деформационным воздействием на металл. Включает нагрев, пластическое деформирование и охлаждение металла, совмещенные в единой технологической схеме. В результате Т. о. окончательная структура металла, а следовательно, и его св-ва формируются в условиях повышенной плотности и оптимального распределения несовершенств кристаллического строения, обусловленных сочетанием деформирования и фазовых превращений. Энергия, затрачиваемая на деформирование, всегда больше энергии, выделяемой, напр., в виде тепла в процессе деформирования, вследствие чего при фиксировании деформированного состояния в условиях Т. о. металл обладает повышенной энергией, сосредоточенной в избыточных несовершенствах (*вакансиях, дислокациях*), а высокоэнергетическое состояние определяет и его высокие мех. св-ва. Кинетика и механизм фазовых (структурных) превращений в процессе Т. о. зависят от характера и плотности несовершенств кристаллического строения; эти превращения, в свою очередь, влияют на количество и распределение несовершенств. При полиморфных превращениях (см. *Полиморфизм*) разность

объемов исходной и конечной фаз вызывает напряжения, к-рые могут привести к пластическому течению, всегда носящему дислокационный характер; когерентная граница между новой и старой фазами определяется конкретным дислокационным строением. Т-ра полиморфного превращения и образование новых фаз при нагреве и охлаждении зависит от плотности несовершенств кристаллического строения. При *мартенситном превращении* (наиболее эффективно повышающем *прочность*) условия роста и тонкое строение кристаллов *мартенсита* определяются характером дислокационного строения исходного *аустенита*. Процессы *дисперсионного твердения* сильно зависят от особенностей тонкого дислокационного строения распадающегося *твердого раствора*; повышенная плотность дислокаций и вакансий может усилить диффузионное формирование новой фазы; места пересечения следов скольжения являются дополнительными центрами образования фазы; поля напряжений от скопления дислокаций определяют изменение критического размера зародышей. Изменение характера образования упрочняющих фаз в пересыщенных твердых растворах (при повышенной плотности несовершенств) может не только определить иную кинетику процесса дисперсионного твердения, но и повлиять на сам механизм процесса. Конечный результат — макс. *упрочнение* — зависит от степени заполнения пространства между части-

Виды термомеханической обработки: I — деформирование до термообработки; II — деформирование в процессе термообработки; а — при т-ре выше порога рекристаллизации; б — при т-ре ниже порога рекристаллизации; в — при т-ре выше и ниже порога рекристаллизации; III — деформирование после термообработки; IV — деформирование до и после термообработки; ПТМО — предварительная термомеханическая обработка; ВТМО — высокотемпературная термомеханическая обработка; ВТМПО — высокотемпературная термомеханическая поверхностная обработка; ВТМНО — высокотемпературная термомеханическая изотермическая обработка; НТМО — низкотемпературная термомеханическая обработка; НТМНО — низкотемпературная термомеханическая изотермическая обработка; ВНТМО — высоко-низкотемпературная термомеханическая обработка; НВТМО — низко-высокотемпературная термомеханическая обработка; ДМО-1 — деформирование мартенситных структур с последующим отпуском;



ДМО-2 — деформирование мартенситных структур после ВТМО; МТО (в том числе многократная МТО — ММТО) — механикотермическая обработка деформированием немартенситных структур на площадке текучести; МТО-1 — механикотермическая обработка деформированием при комнатной т-ре, совмещенная с отпуском; МТО-2 — механикотермическая обработка деформированием при повышенных т-рах, совмещенная с отпуском. Обработка I и IV классов основана на наследовании упрочнения, сохраняющегося после термомеханической обработки; сохранение упрочняющего влияния высокотемпературного деформирования после повторной термообработки является основой для спец. схемы — наследственного высокотемпературного термомеханического упрочнения (НВТМУ).



цами дислокационными петлями, окаймляющими частицы. Превращения в твердых растворах без их распада (образование ближнего и дальнего порядка, внутрикристаллическая *адсорбция*, возникновение концентрационных расслоений), как и все процессы межатомного взаимодействия, во многом связаны с несовершенствами кристаллического строения. Таким образом, во всех случаях изменения структуры и, соответственно, св-в металла фазовые (структурные) превращения непосредственно связаны с несовершенствами его кристаллического строения. В связи с этим целесообразно сочетание в единой технологической схеме деформирования, создающего повышенную плотность несовершенств, с термической обработкой, определяющей протекание фазовых (структурных) превращений. Св-ва металлов, подвергнутых Т. о., определяются гл. обр. многообразием ее технологич. схем (рис. с.543), в частности последовательностью пластического деформирования и термообработки. В соответствии с этим для каждого металла выбирают оптимальную схему деформирования, наиболее эффективную степень и скорость деформирования, т-ру деформирования (с учетом стабильного или метастабильного структурного состояния деформируемого металла), наилучшую схему совмещения термич. обработки и пластического деформирования, скорректированные (в связи с влиянием деформирования) режимы термообработки. В результате создается оптимальный режим Т. о., обеспечивающий макс. улучшение св-в, преж-

де всего механических. В процессе низкотемпературной Т. о. металл деформируют при т-ре, несколько меньшей т-ры *рекристаллизации*. В процессе высокотемпературной Т. о. пластическое деформирование осуществляют при т-ре, превышающей т-ру *рекристаллизации*. Во всех случаях выбирают такие условия пластического деформирования и последующей *заковки*, при к-рых подавляется развитие рекристаллизационных процессов и возникает особое структурное состояние, характеризующееся повышенной плотностью несовершенств и особым их распределением с образованием субструктуры *полигонизации*. Этим обусловлены развитая мозаичность строения стали, повышенная тонкая субмикроскопическая неоднородность строения и состава мартенсита, обеспечивающая повышение прочности одновременно с увеличением *пластичности*, *ударной вязкости* и сопротивления хрупкому разрушению. Низкотемпературная обработка обуславливает большую прочность, а высокотемпературная — большую пластичность металла (табл.).

Т. о. повышает сопротивление *усталости материалов*. После высокотемпературной Т. о. увеличивается время до разрушения в зоне ограниченной выносливости, повышается ударная *выносливость материалов*, снижается порог *хладноломкости* (см. *Хладостойкость*) и практически исчезает опасная склонность к *хрупкости* при *отпуске* (что не наблюдается после низкотемпературной обработки). Разработана технологическая схема высокотемпературной изотермической Т. о., при к-рой высокотемпературное деформирование

Свойства машиностроительной стали после термомеханической обработки

Обработка	Образец для испытаний	$\sigma_B$ , кгс/мм <sup>2</sup>	$\sigma_{0,2}$ , кгс/мм <sup>2</sup>	$\delta$ , %	$\psi$ , %	$\alpha_H$ , кгс·см/см <sup>2</sup>
Высокотемпературная термомеханическая обработка + низкий отпуск	Плоский (черный)	220—260	190—210	7—10	20—40	4—5
Низкотемпературная термомеханическая обработка + низкий отпуск	Круглый (шлифованный)	240—280	200—230	5—7	15—30	3—4

щением. Стали, обработанные по этой схеме, отличаются высокими эксплуатационными характеристиками. Эффективность той или иной схемы Т. о. оценивают по совокупности мех. св-в, поэтому наряду с традиционными испытаниями на растяжение, удар или устойчивость (см. *Испытания материалов механические*) высокопрочные, в т. ч. термомеханически упрочненные, стали оценивают, используя критерии механики разрушения. Для объяснения физ. сущности упрочнения после Т. о. создают картину, адекватную структурным изменениям при горячей обработке. С этой целью разграничивают явления, происходящие в процессе горячего деформирования и после его окончания (при обычном медленном охлаждении от т-ры конца деформирования). После горячего деформирования металл резко охлаждают, и конечная структура упрочненной стали наследует тонкое строение горячедеформированного аустенита. В зависимости от условий деформирования (напряжений, т-ры, скорости) структура аустенита по окончании горячей обработки может соответствовать: структуре горячего *наклепа* с неупорядоченным распределением дислокаций, когда при последующей закалке повышается прочность, но одновременно снижается сопротивление хрупкому разрушению; субструктуре, формирующейся в результате динамического возврата (см. *Возврат кристаллов*), или четкому и устойчивому субзеренному строению, образующемуся в результате динамич. полигонизации (последующая закалка в этом случае приводит к оптимальному сочетанию высокой прочности и сопротивления хрупкому разрушению); состоянию динамической рекристаллизации, когда в одних объемах еще сохранилась повышенная плотность дислокаций, а в других она значительно меньше (закалка в тут может обусловить лучшие мех. св-ва, однако в связи с неоднородностью тонкого строения они будут нестабильными). В связи с этим режимы горячего деформирования металлов при Т. о. называют так, чтобы в результате динамической полигонизации получить разную и устойчивую субструктуру, к-рая определяет вы-

сокие мех. св-ва не только при «прямой» Т. о., но и при последующей термообработке. Широко используемое явление «*наследования*» термомеханического упрочнения основывается на том, что созданная при горячей деформировании совершенная и устойчивая субструктура практически сохраняется при последующей *перекристаллизации* в процессе повторной термообработки; это определяет сохранение субструктуры и, следовательно, высоких мех. св-в, созданных при «прямой» Т. о. Развитие идей «наследования» позволило создать *предварительную* Т. о., а также объяснить высокий уровень св-в в результате *патентирования*, являющегося по существу разновидностью термомеханической обработки. Т. о. применяют для улучшения эксплуатационных характеристик изделий из высокопрочных сталей. Для Т. о. созданы спец. установки на машиностроительных и металлургических заводах.

Лит.: Бернштейн М. Л. Термомеханическая обработка металлов и сплавов, т. 1—2. М., 1968. М. Л. Бернштейн.

**ТЕРМОНАТРИТ** (от греч. θερμη — тепло и арабского патрун — сода),  $\text{Na}_2[\text{CO}_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$  — минерал класса карбонатов. Возможны мех. примеси рапы, др. минералов и терригенного материала. Хим. состав (%):  $\text{Na}_2\text{O}$  — 50,0;  $\text{CO}_2$  — 35,5;  $\text{H}_2\text{O}$  — 14,5. Структура островная, сипгония ромбическая, вид симметрии ромбоиди-пирамидальный. В поверхностных условиях образует корочки, выцветы, а также мелкокристаллические осадки на дне содовых озер и среди осадочных формаций. Кристаллы (искусственные) тонкопластинчатые по (001), таблитчатые по (010), вытянутые по (100). Спайность по (100) несовершенная (см. *Спайность минералов*). Плотность 2,255 г/см<sup>3</sup>. Твердость 1,0—1,5. Бесцветный, белый до желтоватого (см. *Цвет минералов*). Блеск стекланный (см. *Блеск минералов*). Излом неровный (см. *Излом минералов*). Прозрачный. Растворим в воде. Двухосный, отрицательный;  $2V = 48^\circ$ . Показатели преломления:  $n_g = 1,524$ ;  $n_m = 1,506$ ;  $n_p = 1,420$ ;  $n_g - n_p = 0,104$ . Обра-

зуется как продукт частичной дегидратации *соды* и в процессе перекристаллизации *троны* в условиях сухого и жаркого климата. Осаждается из природных растворов карбонатного типа в озерах и продуктах фумарольной деятельности вулканов при *т-ре* более 30° С. Ассоциирует с содой, тронной, *галитом*, *мирабилитом*, *нахколитом*, *тенардитом*, беркеитом. Искусственный Т. выпадает из водных растворов при *т-ре* 34,8—112,5° С; стоек при более низких *т-рах* при наличии хлорида натрия, карбонатов натрия и калия и др. солей. Получают его при нагревании соды. Используют гл. обр. в произ-ве алюминия и стекла.

Лит.: Цоваренных А. С. Кристаллохимическая классификация минеральных видов. К., 1966; Дэн А. Дж. Д. [и др.]. Система минералогии, т. 2, полутом 2. Пер. с англ. М., 1954; Костов И. Минералогия. Пер. с англ. М., 1971.

О. И. Петриченко.

**ТЕРМОПЛАСТИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА** металлов — упрочняющая обработка металлов термическим воздействием и пластическим деформированием. Основывается на изменении дислокационной структуры металлов с целью улучшения комплекса мех. св-в (*прочности, вязкости разрушения* и т. д.). Эффект *упрочнения* вследствие Т. о. обусловлен созданием в металлической основе упорядоченных и стабилизированных дислокационных структур, характеризующихся резким торможением подвижности линейных дефектов. Термопластическими являются *термомеханическая обработка* (формирование упрочненного состояния в результате наследования дислокационно насыщенных структур при полиморфных и фазовых превращениях) и обработка механико-термическая (создание упорядоченных дислокационных структур при *т-ре* меньше *т-ры рекристаллизации* со стабилизацией упрочненного состояния). Для термомех. обработки характерно изменение фазового состояния и мех. св-в тела зерен (субзерен) в процессе перехода от непосредственно деформированного к конечному упрочненному состоянию. Механико-термическая обработка, обуславливая созда-

ние границ внутренних фрагментов (субграниц и полигонов), препятствующих трансекрсталлитному перемещению *дислокаций*, не всегда сопровождается изменением фазового состава самих субзерен, но мех. св-ва и степень искаженности решетки в субобъемах значительно изменяются. Это изменение происходит вследствие повышения плотности дефектов, специфического распределения и взаимодействия с растворенными атомами и частицами дисперсных выделений. В зависимости от *т-ры деформирования* различают низкотемпературную (*т-ра деформирования* ниже *т-ры рекристаллизации*) и высокотемпературную термомех. обработку. Низкотемпературная обработка основывается на деформировании *переохлажденного аустенита* при *ступенчатой закалке* в процессе изотермической выдержки. У стали с 0,33% С, 1,5% Сг и 4,5% Ni после деформирования на 33% была достигнута прочность 280 кгс/мм<sup>2</sup> (при небольшом приросте *пластичности*). Дальнейшее повышение прочности путем увеличения (до 50—80%) степени деформации сталей с более высоким содержанием углерода приводит к *анизотропии св-в* и хрупкому разрушению изделий. После высокотемпературной обработки прочность конструкционных сталей не превышает 240—250 кгс/мм<sup>2</sup>, сплавов титана — 140—150 кгс/мм<sup>2</sup>, но более значительно, чем после низкотемпературной, повышаются *пластичность и ударная вязкость* (вследствие развития *рекристаллизации*). Технологические режимы высокотемпературной обработки вписываются в технологические режимыковки и прокатки, что позволяет использовать для нее уже имеющееся оборудование. Термомех. стабильность обработанных металлов обеспечивают деформационным старением *мартенсита* и механико-термической обработкой сплавов, резко повышающими *жаропрочность* без опасного снижения *пластичности* (с понижением скорости *ползучести* в десятки раз). Механико-термическая обработка сочетает малую (до 10%) деформацию металлов с последующим нагревом, что создает структуру *полигонизации*. Ее применяют после *термической обработки*, устраняющей текстуру горячей деформации.



Сочетанием механико-термической обработки с последующим старением металлов повышают сопротивление ползучести, а иногда и усталостную (см. *Усталость материалов*), статическую прочность и ударную прочность при низких т-рах. Разработаны методы механико-термической обработки стареющих сплавов алюминия. Так, обработка сплавов системы алюминий — цинк — магний — медь сочетает обычное старение закаленных сплавов с последующим деформированием при более высоких т-рах либо старение и холодное деформирование с последующим старением при обычных т-рах. Применение этих методов значительно увеличивает сопротивление коррозии под напряжением (от 10 до 40 кгс/мм<sup>2</sup> при испытании в течение 30 дней) и вязкость разрушения. Предел текучести повышается не более чем на 12% (до 54 кгс/мм<sup>2</sup>). Особый интерес представляет объединение термомех. и механико-термической обработки, в частности полигонизационный отжиг деформируемого аустенита при низкотемпературной обработке мартенситных сталей. Вследствие такой обработки вязкость разрушения стали с 0,38% C, 1% Si, 3% Cr, 1,2% Ni, 1,1% W, 0,4% Mo и 0,15% V повышается в полтора-два раза (по сравнению с вязкостью стали, подвергнутой обычной низкотемпературной обработке), с одновременным приростом прочности от 250 до 260 кгс/мм<sup>2</sup>. Для упрочнения, сочетающего термомех. и механико-термическую обработку, разработаны методы расчетного выбора степени деформации и длительности полигонизационного отжига. В основе этих методов лежит анализ кинетики процесса *сегрегации* углерода на дислокациях, приводящего к обеднению им неискаженных участков деформируемого аустенита. Для упрочнения сталей с низкой стабильностью аустенита применяют термомех. обработку с полигонизацией. В результате такой обработки резко повышается вязкость разрушения и снижается (ниже 70° C) т-ра перехода из высокопрочных сталей с малым содержанием углерода в хрупкое состояние (вследствие субструктурного упрочнения *феррита*). Термомех. обработка включает *закалку* с охлаждением в воде от т-ры

940—960° C, нагрев выше точки *A<sub>c1</sub>* (см. *Диаграмма состояния железа — углерод*), деформирование на 25% и охлаждение на воздухе. Предел текучести при этом увеличивается до 54 кгс/мм<sup>2</sup>, предел прочности на растяжение — до 72 кгс/мм<sup>2</sup>. Применяют такую обработку в связи с созданием процессов контролируемой и непрерывной прокатки, в к-рых последние этапы деформирования приходится на субкритический интервал т-р (600—400° C). Комплекс мех. св-в низколегированных сталей повышенной прочности с микролегирующими добавками вследствие обработки этими методами особенно высок. В частности, т-ра перехода в хрупкое состояние снижается до — 120° C. Разработана механико-термическая обработка с субструктурным упрочнением *титана сплавов* с альфа + бета-структурой в режимах *сверхпластичности*. Образованию субструктуры способствуют высокая диффузионная подвижность атомов в состоянии *сверхпластичности* и высокий коэфф. *деформационного упрочнения*. Высокотемпературную термомех. обработку чаще всего применяют в производстве листа, сортового проката и труб, для упрочнения изделий из сталей повышенной прочности и сплавов титана с альфа- и альфа + бета-структурой; низкотемпературную — для получения и упрочнения тонкостенных цилиндрических оболочек, лент и проволоки из высокопрочных мартенситных сталей; механико-термическую обработку — для упрочнения изделий из жаропрочных аустенитных сталей, сплавов никеля, молибдена, вольфрама, сплавов титана с метастабильной бета-фазой, а также листа, сортового проката и труб из стареющих *алюминия сплавов*. Высокотемпературную термомех. и механико-термическую обработку обычно осуществляют на стандартном прессовом, прокатном и волочильном оборудовании. Однако для высокотемпературной термомех. обработки типа непрерывной или контролируемой прокатки с низкой т-рой окончания деформирования и особенно для низкотемпературной термомех. обработки используют сверхмощные станы

с повышенной жесткостью клетей, а для низкотемпературной термомех. обработки цилиндрических оболочек — спец. раскатные станы с установками для местного *индукционного* нагрева. Применение Т. о. в металлургическом произ-ве и машиностроении значительно повышает экономическую эффективность использования сталей и сплавов в результате значительного улучшения и стабилизации их мех. св-в, повышения хрупкой прочности и надежности конструкций, а также экономии легирующих элементов.

*Лит.:* О д и н г Н. А. [и др.]. Теория ползучести и длительной прочности металлов. М., 1959; Иванова В. С., Гордиенко Л. К. Новые пути повышения прочности металлов. М., 1964; Бернштейн М. Л. Термомеханическая обработка металлов и сплавов, т. 1—2. М., 1968; Шоршоров М. Х. [и др.]. Термопластическое упрочнение маргенистых сталей и титановых сплавов. М., 1971; Шоршоров М. Х. [и др.]. Сверхпластичность металлических материалов. М., 1973. М. Х. Шоршоров.

**ТЕРМОСТОЙКИЕ МАТЕРИАЛЫ** — материалы, обладающие высокой *термостойкостью*. Различают Т. м., термостойкость которых обусловлена свойствами вещества, и Т. м., у которых термостойкость достигается целенаправленным изменением фазового состава, структуры, дефектности и т. п. К первым относятся материалы, обладающие низким коэфф. *термического расширения* (плавленый кварц, спец. стекла, некоторые силикаты), высоким значением коэфф. *теплопроводности* (окись бериллия, нитриды, карбиды, графит, металлы), низким модулем *упругости* или высокой *пластичностью* (нитрид бора, графит, металлы) (табл.). Ко вторым относятся многофазные композиции — керметы, оксинитридные, оксикарбидные, карбидографитовые, карбидонитридные, окисные керамические и др. материалы. Металлические включения в керметах повышают теплопроводность, снижают модуль упругости и образуют структурные неоднородности, локализирующие термические напряжения. Наиболее высокой термостойкостью отличаются керметы на основе карбида титана с молибденом, никелем и кобальтом, окиси алюминия с хро-

мом. Добавки нитридов и окислам позволяют резко повысить термостойкость окисных материалов. Наиболее эффективным является сочетание нитрида бора с простыми и сложными оксидами (напр., материалы типа НБС). Оксикарбидные композиции, напр. материалы на основе огнеупорных оксидов и карбида кремния, обладают в несколько раз более высокой термостойкостью по сравнению с окисными огнеупорными материалами. Повышенной термостойкостью по сравнению с чистыми карбидами отличаются карбидографитовые и карбонитридные материалы. В композициях из карбидов циркония и гафния с включениями графита, из диборидов циркония и гафния с карбидом кремния (20—30 об.%) и графитом (до 10 об.%) сочетаются высокая прочность с термостойкостью, обусловленной торможением трещин на графитовых включениях. Большинство многофазных Т. м. неокисного класса непригодны для эксплуатации в окислительных средах при высоких температурах. Относительно высокой термостойкостью обладают окисные керамические материалы на основе *циркона*, *муллита* и силикатов редкоземельных металлов, у которых средние коэфф. термического расширения соответственно  $4,2 \cdot 10^{-6}$ ,  $5,3 \cdot 10^{-6}$  и  $2,7—7,7 \cdot 10^{-6}$  град<sup>-1</sup>. К термостойким керамическим материалам с микротрещиноватой структурой относятся двуокись циркония, частично стабилизированная оксидами магния или кальция. Наличие в материале нестабилизированной двуокиси циркония (10—15 об.%) способствует

Свойства термостойких материалов

Материал	$\alpha \cdot 10^{-6}, \text{ град}^{-1}$	$\lambda(\text{при } 1000^\circ \text{C}), \text{ кал/см} \cdot \text{сек} \cdot \text{град}$	$E, \text{ кгс/мм}^2$
Кварцевое стекло	0,5	0,012	7000
Графит	2,1	0,2	850
Окись бериллия	9,0	0,046	31 500
Нитрид кремния	2,75	0,045	14 500
Нитрид бора	2,0	0,045	3440

развитию в структуре *микротрещин*, возникающих в процессе объемных изменений при *полиморфизме*. Нелинейность кривых деформирования материала свидетельствует о способности микротрещиноватой структуры эффективно тормозить развитие трещин и понижать уровень термических напряжений в результате возникновения псевдопластических эффектов. В полифазных керамических материалах повышение термостойкости достигается упорядоченным расположением кристаллических фаз с различными величинами коэффициента термического расширения и модуля упругости, напр. когда кристаллы фазы с большим модулем упругости отличаются меньшим тепловым расширением по сравнению со второй фазой (материал на основе *периклаза* с добавкой *окси алюминия*, образующей шпинельную связку). Термостойкий керамический материал муллитокорундового состава сочетает структурные особенности с благоприятным фазовым составом. Условия получения материала непродолжительным *обжигом* (т-ра около 2000° С) смеси дисперсного глинозема высокой чистоты с добавкой кремнезема позволяют придать частицам корунда пластинчатую форму и сохранить достаточно высокую активность к спеканию. Сочетание пластинчатой формы частиц корундового спека с высокой прочностью и низким коэфф. термического расширения муллитовой связки обеспечивает высокую термическую и *коррозионную стойкость* материала в контакте с расплавами чугуна и стали. В несколько раз повышается термостойкость керамических материалов, армированных металлическими *волокнами*, введением добавок монокристаллов (до 20 об.%) неизометрической формы (игольчатой, пластинчатой, дендритной). В качестве *наполнителей* используют игольчатые кристаллы муллита, двуокиси циркония, двуокиси титана, окиси алюминия и магния, пластинчатые кристаллы калиевого фторфлогопита, корунда, бета-глинозема, окиси хрома и др. Т. м. используют в черной и цветной металлургии для изготовления изделий ответственного назначения (напр., тиглей, стаканов, литейных форм, шиберных затворов установок

бесстопорной разливки стали), в керамическом пропз-ве (загрузочные плиты и капсулы), в турбо- и ракетостроении, в магнитогидродинамических преобразователях и др.

Лит.: Самсонов Г. В. Нитриды. К., 1969; Композиционные материалы волокнистого строения. К., 1970; Андриевский Р. А., Ланин А. Г., Рымашевский Г. А. Прочность тугоплавких соединений. М., 1974; Тияклов Дж. Р. Армирование и покрытие керметов и керамических материалов. В кн.: Керметы. Пер. с англ. М., 1962; Кингери У. Д. Введение в керамику. Пер. с англ. М., 1967. В. Н. Павлюков.

**ТЕРМОСТОЙКОСТЬ** — свойство материалов сохранять механические характеристики и структуру при одно- и многократных термических воздействиях. Понятия Т. применяют в основном к огнеупорным, металлокерамическим и др. хрупким материалам. Т. определяется способностью материала сопротивляться, не разрушаясь, термическим напряжениям, возникающим при единичном и многократном термическом воздействии. В этом случае критерием Т. служит критическое тепловое состояние, соответствующее появлению видимой термической *трещины*. Часто Т. характеризуют т-рой, нагрев до к-рой и последующее быстрое охлаждение резко понижают мех. *прочность* материала. Чаще всего это понижение связано с повреждениями материала, обусловленными действием термических напряжений. Критерий Т. имеет вид

$$A = RC, \quad (1)$$

где  $A$  — нек-рая величина (обычно в градусах Цельсия), характеризующая способность материала (в изделии) сопротивляться термическим напряжениям;  $R$  — параметр, характеризующий сопротивление материалов (образцов) действию термических напряжений;  $C$  — параметр (наз. иногда режимным фактором), характеризующий неравномерное тепловое состояние, геометрическую форму и размеры изделия. Обычно принимают

$$R = \sigma (1 - \mu) / E\alpha, \quad (2)$$

где  $\sigma$  — предельное напряжение;  $\mu$  — коэфф. Пуассона;  $E$  — модуль *упругости* при растяжении;  $\alpha$  — температурный коэфф. линейного расширения. Физ. смысл параметра  $R$  —

разность т-р, вызывающая разрушение одномерного тела при полном ограничении его деформации. Значения  $R$  получают либо из ф-лы (1) — по экспериментально установленной величине  $A$  и расчетному значению параметра  $C$ , либо из ф-лы (2) — по экспериментально определенным значениям составляющих ее величин. В этом случае физ. смысл предельного напряжения — предел прочности на растяжение, изгиб, сдвиг и др. (по Кинджери). Для стационарного теплового состояния и мгновенного изменения т-ры поверхности параметр  $C$  равен единице; для нагрева или охлаждения с постоянной скоростью он равен коэфф. *температуропроводности*; для теплообмена по закону Ньютона он равен коэфф. *теплопроводности* материала или частному от деления этого коэфф. на коэфф. теплообмена.  $T$  максимальна у материалов с малыми значениями модуля упругости, коэфф. *термического расширения* и высокой мех. прочностью. Однако  $T$  материалов с пористой и микротрещиноватой структурой не всегда можно оценить с помощью этих критериев, приходится прибегать к иным, учитывающим закономерности движения трещины, напр. вида  $R = \gamma/u$  или  $R = \sqrt{\gamma/\alpha^2 E}$ , где  $\gamma$  — *поверхностная энергия*;  $u$  — удельная упругая энергия.  $T$  важна прежде всего для оценки *огнеупорных материалов* с низкими значениями коэфф. теплопроводности, используемых в условиях установившихся и неуставившихся температурных полей. Для определения ее материал нагревают, а затем измеряют разницу т-р внутр. и наружн. стенок кольцевого образца в момент разрушения. Если скорость переноса тепла значительна, применяют материалы с большим значением параметра  $R$ , напр. плавненный кварц ( $R = 3000$ ), вольфрам ( $R = 2300$ ), графит ( $R = 735$ ), циркон ( $R = 210$ ), *сподумен* ( $R = 208$ ), *фарфор* ( $R = 167$ ). При низкой скорости переноса тепла используют материалы с большим значением параметра  $R' = R\lambda$  ( $\lambda$  — коэфф. теплопроводности), например вольфрам ( $R' = 1000,0$ ), графит ( $R' = 310,0$ ), окись бериллия ( $R' = 29,0$ ), плав-

ленный кварц ( $R' = 11,0$ ), циркон ( $R' = 3,4$ ), окись алюминия ( $R' = 3,4$ ).  $T$  определяют также, установившая предельную т-ру, при нагреве до к-рой и последующем резком охлаждении существенно изменяются мех. св-ва цилиндрических и призматических образцов. Для блоков из *пенобетона* эта температура достигает  $300^\circ\text{C}$ , для *минеральной ваты* —  $550$ , *асбеста* —  $700$ , *пеношамота* (см. *Шамот*) —  $1300$ , *шамотного кирпича* —  $1450$ , *магнезитового кирпича* (см. *Магнезит*) —  $1700$ , *хромитового кирпича* (см. *Хромиты*) —  $1700$ , *корундовых изделий* (см. *Корунд*) —  $1700$ , *циркониевых изделий* —  $1800$ , для *графитовых изделий* —  $2000^\circ\text{C}$ . Нередко  $T$  наз. т-ру, выше к-рой начинается активное хим. разложение материала. См. также *Термостойкие материалы*.

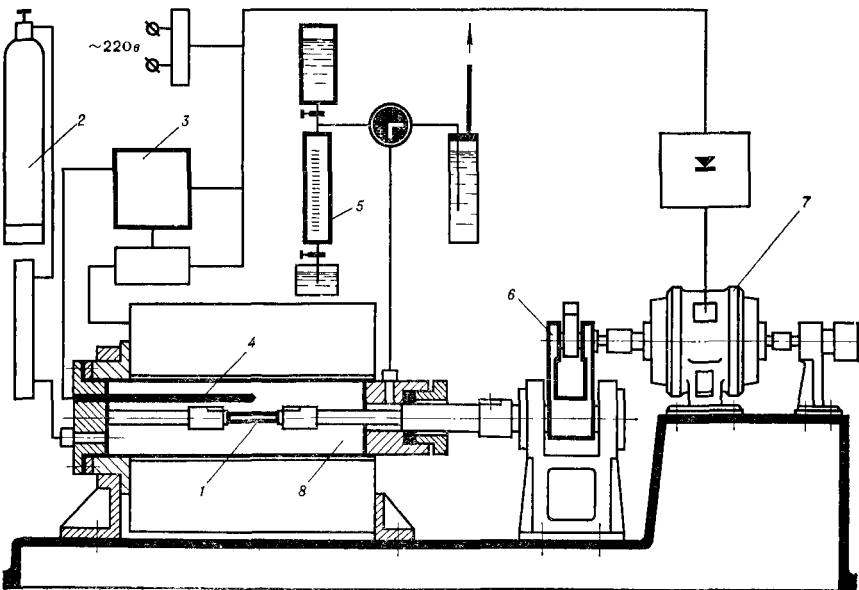
Лит.: Писаренко Г. С. [и др.]. Прочность материалов при высоких температурах. К., 1966; Даукнис В. [и др.]. Исследование термической стойкости огнеупорной керамики. Вильнюс, 1971; Стрелов К. К., Гогоци Г. А., Третьяченко Г. Н. Анализ современных подходов к оценке термостойкости хрупких материалов. «Проблемы прочности», 1974, № 6; Киндери В. Д. Измерения при высоких температурах. Пер. с англ. М., 1963. Г. Н. Третьяченко.

**ТЕРМОХИМИКОМЕХАНИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА металлов** — обработка, заключающаяся в нагреве и выдержке металла (сплава) в химически активной среде, совмещенных с упруго-пластическим деформированием. При  $T$  о. *легирующие материалы* диффундируют (см. *Диффузия*) в поверхностные слои изделий значительно скорее, чем в процессе обычной *химико-термической обработки*. Интенсификация диффузионных процессов при пластическом деформировании вызывается увеличением общей протяженности *границ зерен*, развитием сетки пачек скольжения, повышением плотности *дислокаций* и увеличением концентрации *неравновесных вакансий*. Ускорение диффузии по границам зерен и пачкам скольжения, т. е. в местах сохранения энергии остаточных упругих напряжений, обуславливается неоднородным напряженным состоянием; при этом атомы с большим радиусом стремятся переместиться в растянутые области, а атомы с меньшим радиусом — в сжатые. Ускорение диффузии при повышенной плотности дислокаций

вызвано тем, что энергия активации диффузии вдоль краевых дислокаций ниже из-за сравнительно большого объема, в котором относительно свободно может перемещаться атом диффундирующего вещества. Диффузия по краевым дислокациям имеет важное значение при низких  $t$ -рах, когда концентрация вакансий уменьшается. Т. о. обычно проводят при  $t$ -рах, достаточных для возврата (см. *Возврат кристаллов*) и даже рекристаллизации деформированного металла, что уменьшает, а чаще устраняет влияние деформирования на скорость диффузии. Вследствие этого предварительное однонаправленное пластическое деформирование растяжением, сжатием, изгибом и т. п. дает положительный эффект лишь при сравнительно низкотемпературном насыщении металла, когда процессы самодиффузии незначительны и не наблюдается рекристаллизация. Кроме того, использование такого деформирования неприемлемо из-за значительного изменения формы об-

Установка для термохимикомеханической обработки цилиндрических образцов: 1 — образец; 2 — баллон с аммиаком; 3 — потенциометр; 4 — термopара; 5 — диссоциометр; 6 — механизм нагружения; 7 — электр. двигатель; 8 — реакционная камера (муфель электр. печи).

рабатываемого изделия. Избежать этих недостатков можно при упруго-пластическом знакопеременном циклическом деформировании изделий во время насыщения. Такое деформирование, не изменяя заметно форму и размеры обрабатываемого изделия, обуславливает значительно большую суммарную сдвиговую деформацию, чем какой-либо др. вид деформирования, дает возможность, несмотря на релаксационные процессы (см. *Релаксация*), поддерживать в изделии достаточно высокую плотность несовершенств кристаллического строения, не вызывая *ползучести*. В одной из установок (рис.) для насыщения поверхности изделий азотом в условиях упруго-пластического циклического деформирования реакционная камера, куда поступает аммиак, одновременно является муфелем электр. печи, дающим возможность поддерживать постоянную  $t$ -ру по всей рабочей длине образца. По достижении заданной  $t$ -ры нагрева к образцу прикладывают циклическую крутильную знакопеременную нагрузку. *Азотирование* образцов из технического железа в течение 6 ч



при  $t \approx 500^\circ \text{C}$ , относительной деформации поверхностных слоев образца 4%, частоте деформирования 30 гц и степени диссоциации аммиака 38—40% обеспечивает получение азотированного слоя толщиной 0,11 мм, что примерно в три раза больше, чем при азотировании без наложения циклической деформации. С ростом толщины существенно изменяется строение диффузионного слоя. Циклическое деформирование приводит к незначительному расширению  $\epsilon + \gamma'$ -области и заметно расширяет эвтектоидную область ( $\alpha + \gamma'$ -фаза). Подобное обстоятельство связано с тем, что циклическое деформирование способствует быстрому переходу азота из поверхностных слоев в глубь осн. металла, в результате чего затрудняется образование избыточного количества *эпсилон-фазы*. Твердость азотированного слоя, полученного в условиях циклического деформирования, не уступает твердости слоя после обычного азотирования, а иногда даже превышает ее. К. Т. о. прибегают для *упрочнения* поверхностных слоев изделий из *быстрорежущей стали*, что особенно важно, поскольку из нее изготавливают более половины всего режущего инструмента. Так, азотирование стали марки Р18 в условиях циклического знакопеременного деформирования (частота деформирования 35 гц, относительная деформация поверхностных слоев за цикл 4%, продолжительность насыщения 1 ч,  $t$ -ра насыщения  $560^\circ \text{C}$ , степень диссоциации аммиака 50—60%) увеличивает толщину диффузионного слоя в полтора-два раза по сравнению с азотированием при адиабатических температурно-временных режимах без наложения циклического деформирования. Экономическую эффективность Т. о. повышают применением многопозиционных установок, дающих возможность автоматически обрабатывать несколько изделий одновременно. Применение Т. о. особенно целесообразно для поверхностного упрочнения изделий, подвергавшихся *закалке, термомеханической обработке, дисперсионному твердению*, т. е. имеющих метастабильную структуру, теряющую

высокие мех. характеристики при длительном воздействии высоких температур.

Лит.: Ромашкин Ю. П. К теории диффузии в пластически деформируемых металлах. «Физика твердого тела», 1960, № 12; Шатинский В. Ф. Взаимодействие конструкционных металлов с расплавами солей и щелочей. В кн.: Влияние рабочих сред на свойства материалов, в. 3. К., 1964; Вываль И. П. [и др.]. Интенсификация процесса диффузионного насыщения железа при воздействии циклической деформации. «Физико-химическая механика материалов», 1967, № 6; Вываль И. П., Попович В. В. О влиянии циклической деформации на скорость диффузии при азотировании быстрорежущей стали. «Физико-химическая механика материалов», 1970, № 1. И. П. Вываль.

**ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ДЕФЕКТОСКОПИЯ** — дефектоскопия, основанная на зависимости термоэдс от наличия в изделии дефектов. Для осуществления контроля чаще всего измеряют термоэдс в контуре, состоящем из исследуемого изделия и эталонного образца. Различают схемы измерения термоэдс простой и дифференциальную. По простой схеме измеряют термоэдс, к-рая возникает в месте контакта исследуемого изделия,  $t$ -ра которого не превышает комнатную, с более горячим наконечником. По дифференциальной схеме измеряют разность термоэдс, возникающих в местах контакта исследуемого изделия с горячим наконечником и горячего наконечника с эталонным образцом. Кроме того, при контроле часто определяют изменение

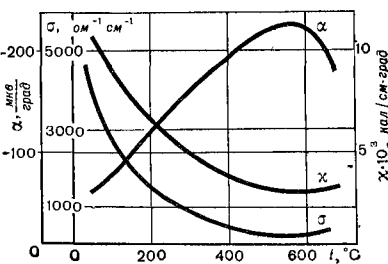
термоэдс на  $1^\circ \text{C}$ , т. е.  $\Delta = \frac{dE}{dt} = a - 2bt + 3ct^2$ , где  $E$  — термоэдс;  $a$ ,  $b$  и  $c$  — коэффициенты, к-рые характеризуют материал изделия и определяются экспериментально. Если контур состоит из спаев различных материалов, изменение термоэдс для всего контура определяют суммированием изменения термоэдс для каждого спая (противоположные концы спая должны быть холодными). Т. д. применяют для выявления дефектов в слитках, для анализа металлов в остывших пробах, определения толщины *гальванических покрытий* (до 30 мкм), оценки качества *биметаллических материалов*, сортировки изделий. Кроме того, с помощью Т. д. определяют концентрацию углерода в поверхностном слое цементированных изделий сложной конфигурации.

лит.: Суворов Л. М. Термоэлектрический метод измерения толщины гальванических покрытий. В кн.: Дефектоскопия металлов. М., 1959; Денель А. К. Дефектоскопия металлов. М., 1972; Пирсон У. Б. Влияние химических примесей и дефектов решетки на термоэлектрические свойства металлов. В кн.: Сверхчистые металлы. Пер. с англ. М., 1966. А. М. Шалаев.

**ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ** — металлоподобные и полупроводниковые материалы с оптимизированным комплексом электр. и тепловых свойств. Комплекс этих св-в обеспечивает высокую эффективность прямого преобразования тепловой энергии в электрическую при использовании явления Зеебека или значительного охлаждающий эффект при использовании явления Пельтье. Естественные и искусственные Т. м., входившие в т. н. термоэлектрический ряд Зеебека, были исследованы и использовались для первых опытов почти одновременно с открытием термоэлектрических эффектов в первой половине 19 в. Некоторые из них (висмут, константан, сплав цинк — сурьма, сернистый свинец) применялись и в первых полупромышленных термоэлектрических агрегатах в 30—40-х гг. 20 в. Новый этап развития термоэлектрической энергетики, начавшийся в конце 40-х гг., привел к созданию качественно новых искусственных Т. м. на основе металлоподобных соединений и полупроводниковых материалов. Физ. основой создания нового класса Т. м. явилась идея о резком увеличении отношения подвижности носителей тока к теплопроводности кристаллической решетки при образовании систем и областей твердых растворов. Все Т. м.

являются т. н. полуметаллами с концентрацией носителей тока в пределах  $2 \cdot 10^{19} \div 2 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ . Они обладают металлическим температурным ходом проводимости, высокими значениями коэфф. термоэдс и относительно малыми значениями уд. теплопроводности (рис., табл. с.554). Прочность большинства Т. м. высока, что иногда осложняет их применение. Низкотемпературные Т. м. получают в основном способом порошковой металлургии (сплавлением компонентов и легировании добавок, дроблением шихты и ее последующим горячим прессованием «в размер») и направленной кристаллизацией (методы Бриджмена, вертикальная зонная плавка). Среднетемпературные Т. м. получают только методом порошковой металлургии, а систему SiGe (высокотемпературный Т. м.) — методом вертикальной или горизонтальной зонной плавки. Дальнейшая обработка Т. м. (отсутствующая лишь при изготовлении из порошков, дающим готовые ветви термоэлементов) заключается в резке (электронскровым способом или с помощью алмазных дисков) слитков на элементы требуемых размеров, из к-рых после облуживания торцов собирают термобатареи. Широко распространен также метод экструдирования Т. м. (выдавливании слитка из шихты под большим давлением), обуславливающий повышенные значения прочности при сохранении высоких энергетических параметров. Осп. путь повышения эффективности Т. м. — разработка комплекса физико-хим. и технологических методов увеличения добротности направленным изменением энергетического спектра носителей тока и периодов кристаллической решетки, что увеличивает отношение подвижности носителей тока к теплопроводности решетки. Существенное значение имеют, в частности, повышение фазовой однородности материала, создание различного рода структурных дефектов, селективного рассеяния носителей и фононов и т. д. К Т. м. низкотемпературного диапазона для электрогенерирующих и термоохлаждающих устройств относятся материалы марок ПБЭХ-1

Зависимость основных параметров термоэлектрического материала  $\text{PbTe} - \text{SnTe}$  ( $\alpha$  — коэффициент термоэдс;  $\sigma$  и  $\kappa$  — соответственно удельные электро- и теплопроводность) от температуры.



(*n*-типа), ПВЭХ-2 (*n*-типа) и ПВДХ-1 (*p*-типа). Материалы этих марок производят на основе *теллуридов* и *селенидов* висмута и сурьмы. Такие Т. м. представляют собой поликристаллические материалы, изготавливаемые методом порошковой металлургии. Созданы также Т. м. повышенного качества (зоннокристаллизованные

— крупнокристаллические) марки ТВЭК (*n*-типа). Их осн. компоненты — висмут, сурьма, селен, теллур. Т. м. низкотемпературного диапазона используют в термоэлектрических охлаждающих устройствах, применяемых в радиоэлектронике, медицине, метрологии и технике кондиционирования (медицинские термостаты, криоэкстракторы, микроохладители, кондиционеры, тепловые насосы и т. п.), а также в радиониз-

# Характеристики термоэлектрических материалов

Материал	Тип проводимости	Леггирующие примеси	Удельная масса, г/см <sup>3</sup>	Температура плавления, К	Интервал применения, К	Оптимальная концентрация носителей тока, см <sup>-3</sup>
Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> —Sb <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	<i>p</i>	Ag; PbCl <sub>2</sub>	7,6	896	100—500	2 · 10 <sup>19</sup>
Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> —Bi <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>	<i>n</i>	CuBr; AgI	7,6	892	200—500	2 · 10 <sup>19</sup>
Bi <sub>0,88</sub> —Sb <sub>0,12</sub>	<i>n</i>	—	9,5	583	90—200	6 · 10 <sup>19</sup>
PbTe	<i>n</i>	Br; Y	8,2	1195	500—900	7 · 10 <sup>19</sup>
GeTe—InTe (стехиометрический)	<i>p</i>	—	6,3	973	550—750	1,5 · 10 <sup>20</sup>
PbTe—SnTe	<i>n</i>	Ag; Y	7,9	1183	500—900	5 · 10 <sup>19</sup>
Si <sub>0,7</sub> —Ge <sub>0,3</sub>	<i>p</i>	B; Ga	3,3	1603	900—1350	1,5 · 10 <sup>20</sup>
Si <sub>0,8</sub> —Ge <sub>0,2</sub>	<i>n</i>	P; As	3,0	1643	900—1350	1,3 · 10 <sup>20</sup>

Материал	Добротность $z_{\text{макс}} \cdot 10^3, \text{град}^{-1}$	$T_{z_{\text{макс}}}, \text{К}$	$\bar{Z} \cdot 10^3, \text{град}^{-1}$	$\bar{ZT}$ в интервале применения	Коэффициент мощности $\alpha^2 \cdot \sigma \cdot 10^6, \text{см}^2/\text{с} \cdot \text{град}^2$	Кпд (расчетный), %	
						на 100° С	общий в интервале применения
Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> —Sb <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	3,3	310	2,3	0,6	50	2—5	16
Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> —Bi <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>	3,2	300	2,2	0,6	48	2—5	14
Bi <sub>0,88</sub> —Sb <sub>0,12</sub>	4,8; 9,0 (в магн. поле)	90	3,0	0,5	40	6,5	7
PbTe	1,8	550	1,4	1,0	35	2,5	9
GeTe—InTe (стехиометрический)	2,3	630	2,0	1,3	25	3,5	12
PbTe—SnTe	1,7	400—950	1,7	1,3	30	3	11
Si <sub>0,7</sub> —Ge <sub>0,3</sub>	0,55	1100	0,5	0,6	24	1,5	6
Si <sub>0,8</sub> —Ge <sub>0,2</sub>	0,8	1100	0,7	0,75	22	2,0	7

Примечание:  $z$  — добротность;  $\alpha$  — коэфф. термоэдс;  $\sigma$  — удельная электропроводность.



опной энергетике малых мощностей. Т. м. средне- и высокотемпературного диапазона применяют в электрогенерирующих агрегатах малой и средней мощности на радиоизотопном и органическом топливе. Типы, характеристики и св-ва Т. м. регламентируются ТУ—2511—864—73.

Лит.: Иоффе А. Ф. Полупроводниковые термоэлементы. М.—Л., 1960; Термоэлектрические свойства полупроводников. М.—Л., 1963; Иорданшвили Е. К. Термоэлектрические источники питания. М., 1968; Гольцман Б. М., Кудинов В. А., Смирнов И. А. Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . М., 1972; Поздняков Б. С., Коптелов Е. А. Термоэлектрическая энергетика. М., 1974. Е. К. Иорданшвили.

**ТЕРМОЭМИССИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ**, термоэлектронные материалы — материалы, применение которых основано на явлении термоэлектронной эмиссии — испускании (выходе) электронов с поверхности при нагреве. Используются с начала 20 в. Осн. требования к Т. м.: высокая плотность тока эмиссии, низкая скорость испарения, стабильность термоэлектронной эмиссии во времени, стойкость к ионной бомбардировке, механическая прочность, технологичность и ипертность к химически активным средам при рабочих т-рах (обычно выше 1280 К). Одной из важнейших характеристик Т. м. является работа выхода электронов, которая в зависимости от типа материала составляет  $1 \div 5$  эв. Различают Т. м. металллические (преимущественно с металлическим типом связи), металлоподобные (с ковалентно-металлическим типом связи) и полупроводниковые (с ионным типом связи). К металлоподобным Т. м. относятся тугоплавкие металлы с относительно низкой испаряемостью, в первую очередь вольфрам, тантал, ниобий, молибден и рений, характеризующиеся работой выхода электронов  $4 \div 5$  эв, а также сплавы на их основе. Такие материалы обеспечивают практически приемлемую термоэлектронную эмиссию в области высоких температур ( $\sim 2200 \div 2800$  К). Они отличаются технологичностью, стабильностью термоэлектронной эмиссии во времени и возможностью эксплуатации при больших анодных потенциалах. Их недостаток — необходимость затрачивать большую мощ-

ность на подогрев до рабочих температур. К металлоподобным Т. м. относятся тугоплавкие соединения переходных и редкоземельных металлов с неметаллами (бором, углеродом, азотом, кремнием) и материалы на их основе, характеризующиеся работой выхода электронов  $3,5 \div 4,5$  эв. Такие материалы обеспечивают практически приемлемую термоэлектронную эмиссию в области средних температур ( $\sim 1500 \div 2000$  К). Они отличаются высоким уровнем термоэлектронной эмиссии при рабочих т-рах и большой стойкостью к ионной бомбардировке. Недостатки — плохая технологичность и хрупкость. К полупроводниковым Т. м. относятся в основном окислы щелочно- и редкоземельных металлов, характеризующиеся работой выхода электронов  $1 \div 3$  эв. Такие материалы обеспечивают практически приемлемую термоэлектронную эмиссию в области низких температур ( $\sim 1280$  К). Они отличаются высоким уровнем термоэлектронной эмиссии при минимальных затратах мощности на подогрев. Недостаток — необходимость предварительного прогрева для обеспечения рабочего уровня термоэлектронной эмиссии. Т. м. находят применение в устройствах для прямого преобразования тепловой энергии в электрическую, для плавки и сварки металлов, генерирования положительных и отрицательных ионов, в сверхвысокочастотной технике.

Лит.: Добрецов Л. Н., Гомонова М. В. Эмиссионная электроника. М., 1966; Кудинцева Г. А. [и др.]. Термоэлектронные катоды. М.—Л., 1966; Фоменко В. С., Подчерняева И. А. Эмиссионные и адсорбционные свойства веществ и материалов. М., 1975; Эспе В. Технология электровакуумных материалов. Т. 1. Пер. с нем. М.—Л., 1962. И. А. Подчерняева, В. С. Фоменко.

**ТЕРРАКОТА** (итал. terracotta, от terra — глина и cotta — обожженная) — однотонное неглазурованное естественно окрашенное керамическое изделие. Его водопоглощение 8—10%. Т. в виде художественно-декоративных изделий известна с эпохи неолита. В 20 в., помимо терракотовой скульптуры, широкое развитие получило индустриальное произво-

облицовочной Т. (облицовочная керамика). Из Т. желтого, розового, красного и др. цвета изготовляют барельефы, карнизы, капители, фриз, тяги и др. детали оформления многоэтажных зданий. Керамическая облицовка является наиболее долговечным, а в расчете на длительный период эксплуатации — наиболее экономичным облицовочным материалом. Детали серийного изготовления (фасонные камни, тяги и т. д.) производятся по технологии, аналогичной технологии кирпичного произ-ва. Сложные изделия из Т. формуют в гипсовых формах. К изделиям из Т. предъявляют те же требования, что и к облицовочному кирпичу. К Т. относятся также изделия, отличающиеся высокой пористостью. В зависимости от характера и размера пор эти изделия могут быть тонко- или грубопористыми. Первые — в виде разнообразных сосудов — предназначены для фильтрации жидкостей и газов, вторые — в виде плиток — используются для продувания воздуха по всей поверхности, что позволяет поддерживать во взвешенном состоянии сухие порошки и перемещать их в желобах. Для изготовления терракотовых изделий применяют глины, в которых нет включений известняка, крупных зерен кварца и не содержатся растворимые соли, дающие выцветы. Такие глины должны обладать хорошей связностью, пластичностью, не быть чувствительными к сушке, а в обжиге давать достаточно прочный морозостойкий материал светлых тонов. Условия обжига в значительной мере могут изменять цвет изделий. Обычные тона Т. — кремовый, красноватый и коричневатый в широкой гамме оттенков. Получение различных оттенков достигается введением в шихту таких материалов, как илак (ваграночный, бессемеровский) или неорганические красители (охра, окись хрома). Масса для произ-ва архитектурной Т. должна обладать высокой степенью однородности, что требует тщательной мех. ее переработки. Небольшая усадка при сушке и обжиге Т. достигается введением в массу шамота. Смесь шамота и глины при-

готовляют либо сухим смешиванием с последующим увлажнением, либо одновременным смешиванием и увлажнением. Сухие материалы смешивают в бегунковом смесителе периодического действия в течение 5—6 мин, а затем туда же разбрызгиванием вводят воду, перемешивая еще 10—17 мин. Перемешанная масса подается из смесителя на транспортирующее устройство и поступает на гладкие вальцы с зазором в 3 мм для проминки и пек-рого уплотнения. Если шмот крупнозернистый, зазор увеличивается. Масса, прошедшая вальцы, идет в ленточный вакуум-пресс для изготовления валюшек, затем в виде валюшек направляется либо в подвал для двух-трехнедельного вылеживания (если глина обнаруживает небольшую связность и недостаточную формовкость), либо непосредственно в формовочный цех. Архитектурную Т. формуют на ленточном или трубном прессе, в гипсовых формах, штампованием в металлических пресс-формах на фрикционных или гидравлических прессах. Облицовочные терракотовые материалы изготовляют также полусухим способом, особенно если представляется возможность получить рисунок. При полусухом способе сушка исключается, изделия после формования подвергают обжигу. Обожженные изделия сортируют по типу и цвету и хранят на деревянных поддонах, защищая от загрязнения и увлажнения.

Лит.: Августиник А. И. Керамика. Л., 1975. А. В. Жуков.

**ТЕХНЕЦИЙ** (Technetium; от греч. *τεχνητός* — искусственный), Тс — радиоактивный хим. элемент VII группы периодической системы элементов; ат. н. 43, ат. м. 98,9062. Металл серого цвета, медленно тускнеющий на воздухе. В соединениях проявляет степени окисления от —1 до +7, наиболее устойчива и характерна степень окисления +7. Стабильных изотопов нет. Известны радиоактивные изотопы с массовыми числами от 92 до 108. Первый изотоп Т. получили (1937) итал. физики К. Перье и Э. Сегре при облучении молибдена ускоренными дейтронами (первый хим. элемент, созданный человеком). Первичный Т. в природе не обнаружен. Предполагается нали-

изотопа  $^{99}\text{Tc}$  в урановой смоляной руде ( $\sim 3 \cdot 10^{-13}$  г на грамм руды). Линии спектра, соответствующие Т., обнаружены в солнечном спектре и в спектрах некоторых звезд. Кристаллическая решетка Т. гексагональная плотноупакованная с периодами  $a = 2,74 \text{ \AA}$  и  $c = 4,39 \text{ \AA}$ . Плотность  $11,50 \text{ г/см}^3$ ;  $t_{\text{пл}} 2200 \pm 50^\circ \text{C}$ ;  $t_{\text{кип}} 4700^\circ \text{C}$ . Атомный радиус  $1,361 \text{ \AA}$ . Т. диамагнитен. Сверхпроводник (ниже  $t_{\text{ры}} 8,22 \text{ K}$ ). При горении в кислороде образуется окисел  $\text{Tc}_2\text{O}_7$  — летучее светло-желтое вещество, растворимое в воде. Выпариванием раствора получают темно-красные кристаллы пертехнециевой кислоты  $\text{HTcO}_4$ , к-рая образует соли — пертехнаты (напр.,  $\text{KTcO}_4$ ,  $\text{CsTcO}_4$ ). При нагревании пертехнатов образуется окисел  $\text{TcO}_2$  — черное мало-летучее вещество. При повышенных  $t$ -рах Т. взаимодействует с хлором и фтором, образуя галогениды; при  $t$ -ре  $1100^\circ \text{C}$  взаимодействует с углеродом, образуя карбиды. Т. в низших валентных состояниях весьма склонен к комплексообразованию. Известны его металлоорганические соединения. Получены сплавы Т. с молибденом, цирконием, ниобием, титаном, скандием, гафнием, ванадием, танталом, хромом, вольфрамом, марганцем, железом, алюминием и цинком. В сплавах ведет себя подобно рению. Т. растворяется в кислотах-окислителях: азотной, «царской водке» и концентрированной серной. Растворим в бромной воде, а также в нейтральном и щелочном растворе перекиси водорода. Основной долгоживущий изотоп  $^{99}\text{Tc}$  получают извлечением из осколков деления урана или плутония, содержащихся в сбросных водах заводов по переработке ядерного горючего, или облучением природного молибдена нейтронами в ядерном реакторе. Из продуктов деления урана и плутония Т. выделяют ионным обменом на анионитах или экстракцией диметилпиридином с последующим переводением в пертехнетат аммония  $\text{NH}_4\text{TcO}_4$ . Металл (в виде порошка) получают восстановлением  $\text{NH}_4\text{TcO}_4$  или  $\text{Tc}_2\text{S}_7$  водородом или электролитическим осаждением на платиновом катоде. Пертехнетат аммония — ингибитор коррозии металлов, что имеет значение для ядер-

ных реакторов с водяным охлаждением. Сверхпроводимость Т. и особенно его сплавов с молибденом делает их перспективными конструктивными материалами для магнитов. Изотоп  $^{99}\text{Tc}$  — материал для стандартных источников бета-излучения, для радиационной диагностики.

Лит.: Котегов К. В., Павлов О. Н., Шведов В. П. Технеций. М., 1965; Гайсинский М., Адлов Ж. Радиохимический словарь элементов. Пер. с англ. М., 1968.

В. А. Оболончик.

**ТЕХНИЧЕСКИ ЧИСТОЕ ЖЕЛЕЗО** — железо с незначительным количеством примесей. Используется с 20-х гг. 20 в. Содержит 0,02—0,04% С; 0,20% Mn, 0,20% Si, 0,03% S, 0,025% P и 0,3% Cu. Характеризуется высокой пластичностью, коррозионной стойкостью, электропроводностью, магнитной проницаемостью и незначительным остаточным магнетизмом. Т. ч. ж. выплавляют в основных мартеновских печах небольшой емкости, где легко регулировать окислительные процессы и проводить десульфурацию, а также в кислородных конверторах. Качество железа повышают вакуумной обработкой жидкого металла и использованием рафинирующих переплавов (электрошлакового, вакуумно-дугового и плазменно-дугового). Т. ч. ж. используют при произ-ве сталей и сплавов со спец. физико-мех. св-вами, применяемых в электронной, приборостроительной и других отраслях пром-сти. Иногда им заменяют медь, напр. в шинах распределительных устройств, сердечниках и полюсах электромагнитов, в электровакуумных приборах. Кроме того, его применяют в качестве электротехнической стали, сочетающей низкую коэрцитивную силу и высокую магн. проницаемость с хорошей штампуемостью. Низкоуглеродистую электротехническую сталь поставляют в виде листа толщиной 0,5—6,0 мм или в виде сортового проката. Перспективно прямое получение железа из руд с последующим расплавлением и доводкой. Хим. состав Т. ч. ж. приведен в ГОСТе 11036—64.

Лит.: Строганов А. И., Коло-сов М. И. Производство качественной и высококачественной стали в основных мар-

теповских печах. М., 1961; Жетвин Н. П. [и др.]. Технически чистое железо. М., 1962; Месьякин В. С. Основы легирования стали. М., 1964; Металлургия стали. М., 1973. Н. Я. Ищук.

**ТЕХНИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ** — анализ хим. состава материалов, производимых или употребляемых в народном хозяйстве; важнейшая составная часть контроля качества материалов. В Т. а. используют гл. обр. *гравиметрический анализ, титриметрический анализ, объемный анализ, фотометрические методы анализа, электрохимические методы анализа, хроматографический анализ, рефрактометрический анализ, рентгеноспектральный анализ, люминесцентный анализ, активационный анализ, магнитоструктурный анализ*. Методы анализа, реактивы и правила отбора проб для него устанавливаются соответствующими ГОСТами или ТУ. Различают методы Т. а. маркировочные, применяемые для установления соответствия качества материала его марке (сорт); ускоренные, или экспрессные, используемые в основном для контроля технологического процесса (напр., выплавки стали в мартеновской печи), а также арбитражные, являющиеся контрольными и осуществляемые так же, как и маркировочные. При повседневном контроле хим. состава материалов, выполнении арбитражных анализов, проверке правильности показаний лабораторной аппаратуры, а также для разработки новых методов Т. а. большую роль играют стандартные образцы — эталоны хим. состава анализируемых материалов и реактивов, применяемых для анализов. Для проведения Т. а. используют лабораторную ср. пробу анализируемого материала в виде порошка, стружек, жидкости или газа — в зависимости от его агрегатного состояния в момент отбора пробы.

Лит.: Дымов А. М. Технический анализ. М., 1964; Бабко А. К., Пятицкий И. В. Количественный анализ. М., 1968; Бабко А. К., Пилипенко А. Т. Фотометрический анализ. Общие сведения и аппаратура. М., 1968; Яликов Ю. С. Физико-химические методы анализа. М.—Л., 1974; Алимарин И. П., Петрикова М. Н. Качественный и количественный ультрамикрхимический анализ. М., 1974; Гиллербранд В. Ф. [и др.]. Практическое

**ТЕХНИЧЕСКОЕ СТЕКЛО** — стекло со специфическими свойствами, обуславливающими его использование в технике. Осн. виды Т. с.: безосколочное, дозиметрическое, кварцевое, медицинское, оптическое, полупроводниковое, растворимое, светотехническое, теплозащитное, тугоплавкое, химико-лабораторное и электротехническое. Безосколочное стекло характеризуется тем, что, разбиваясь, не образует осколков с острыми краями. Его используют при остеклении транспортных средств, а также как прозрачную броню в самолетах, на кораблях и др. (см. также *Безосколочное стекло*). Дозиметрическое стекло отличается способностью изменять свои св-ва под влиянием ионизирующих излучений, на чем и основано применение его для измерения доз этих излучений (см. также *Дозиметрическое стекло*). У кварцевого стекла самая высокая *термостойкость*, хорошие диэлектрические и оптические св-ва. Его применяют для изготовления деталей точных приборов, эталонов и др. (см. также *Кварцевое стекло*). Медицинское стекло, обладающее повышенной хим., термической и мех. стойкостью, используют для изготовления ампул, шприцев, бюреток, шпателей и др. (см. также *Медицинское стекло*). Оптическое стекло отличается высокими оптическими св-вами, хорошей прозрачностью и однородностью, что дает возможность применять его для изготовления линз, деталей точной оптики и т. д. (см. также *Оптическое стекло*). Полупроводниковое стекло обладает электр. св-вами полупроводника, его применяют в полупроводниковых приборах и устройствах (см. также *Полупроводниковое стекло*). Растворимое стекло, представляющее собой стекловидный сплав, используют для получения жидкого стекла, применяемого в строительстве, технике, быту (см. также *Жидкое стекло*, *Растворимое стекло*). Светотехническое стекло изменяет направление или спектральный состав светового потока. Его применяют в осветительных приборах, светофорах, бытовых светильниках и др. (см. также *Светотехническое стекло*). Теплозащитное стекло предназначено для защиты

от теплового воздействия инфракрасного излучения, его используют для изготовления теплозащитных очков, остекления жилых, промышленных и административных зданий (см. также *Теплозащитное стекло*). Тугоплавкое стекло отличается повышенной т-рой размягчения, высокой термостойкостью. Применяют его для изготовления генераторных ламп, ионных выпрямителей, мощных осветительных ламп и др. (см. также *Тугоплавкое стекло*). Химико-лабораторное стекло характеризуется высокой хим. и термической стойкостью, что позволяет использовать его для изготовления хим. посуды, лабораторного оборудования и др. (см. также *Химико-лабораторное стекло*). Электротехническое стекло отличается повышенными электрофиз. св-вами, его коэфф. линейного *термического расширения* близок к коэфф. линейного термического расширения металлов и керамики. Применяют это стекло для изготовления колб электроламп, для соединения металлов со стеклом (как *припой*), для изготовления различных электро- и радиотехнических приборов и устройств (см. также *Электротехническое стекло*). К Т. с. относятся также стекло термометрическое, водоуказательное, электродное и увиолевое. Термометрическое стекло ( $60 \div 99,95\% \text{ SiO}_2$ ;  $0,01 \div 23\% \text{ Al}_2\text{O}_3$ ;  $0 \div 12\% \text{ B}_2\text{O}_3$ ;  $2 \div 7\% \text{ CaO}$ ; остальное — окислы магния, цинка и натрия) отличается минимальным термическим последствием — способностью после каждого нагревания временно сохранять некоторое остаточное расширение, а при длительном хранении уменьшаться в объеме (см. также *Последствие материалов*). Такое стекло варят в ваннных или горшковых печах, после чего из стекломассы вытягивают трубки и капилляры. Из термометрического стекла изготавливают термометры, термоконтакты, ртутные переключатели и др. Водоуказательное стекло ( $55,1 \div 80,2\% \text{ SiO}_2$ ;  $0,5 \div 23\% \text{ Al}_2\text{O}_3$ ;  $0 \div 12\% \text{ B}_2\text{O}_3$ ;  $0,3 \div 12,5\% \text{ CaO}$ ; остальное — окислы магния, кальция, натрия и циркония) характеризуется хим. стойкостью и термомех. прочностью. Стеклomассу для такого стекла варят в малых ваннных печах периодического действия, вырабатывая изделия вруч-

ную. Рабочие поверхности стекла шлифуют и полируют. Из водоуказательного стекла изготавливают трубки и плоские стекла с рифленой внутренней поверхностью для паровых котлов, плоские стекла с гладкими поверхностями, эксплуатируемые при давлении до  $120 \text{ кгс/см}^2$ . Электродное стекло ( $48,6 \div 59,5\% \text{ SiO}_2$ ;  $7,9 \div 12,1\% \text{ Cs}_2\text{O}$ ;  $10,1 \div 12,6\% \text{ Li}_2\text{O}$ ;  $17,6 \div 19,5\% \text{ La}_2\text{O}_3$ ; остальное — окислы бария, кальция и циркония) отличается повышенной *электропроводностью*, высокой чувствительностью к изменению кислотности раствора, достаточной хим. стойкостью. При изготовлении стеклянных электродов к трубке из хим. стойкого стекла припаивают тонкую (толщиной  $0,02\text{—}0,4 \text{ мм}$ ) мембрану из стекла электродного. Электродное стекло варят в платиновых тиглях, помещаемых в электр. печи. Электроды используют для определения концентрации водородных ионов в растворах электролитов. Увиолевое стекло пропускает т. н. биологические лучи с длиной волны менее  $320 \text{ нм}$ , поглощаемые обычными стеклами. Лучшим увиолевым является кварцевое стекло марки КУ, которое при толщине  $1 \text{ см}$  пропускает лучи длиной от  $180 \text{ нм}$ . Св-ва стекла зависят от наличия примесей (гл. обр. окиси железа). Различают увиолевое стекло силикатное, боросиликатное и фосфатное. Особенности его произ-ва — применение чистейшего сырья (не более  $0,005\% \text{ Fe}_2\text{O}_3$ ) и создание восстановительных условий плавки для перевода железа в закисную форму. Недостатком увиолевого стекла является соляризация — значительное снижение способности пропускать ультрафиолетовые лучи под влиянием солнечного света. Используют его для изготовления оболочек источников ультрафиолетовых лучей, как светофильтры, для остекления окон и дверей лечебных и детских учреждений. Кроме того, к Т. с. относятся стекло, прозрачное для рентгеновских и инфракрасных лучей, радиационностойкое стекло (см. *Радиационная стойкость*) и спец. защитное стекло. Стекло тем прозрачнее для рентгеновских лучей, чем меньше

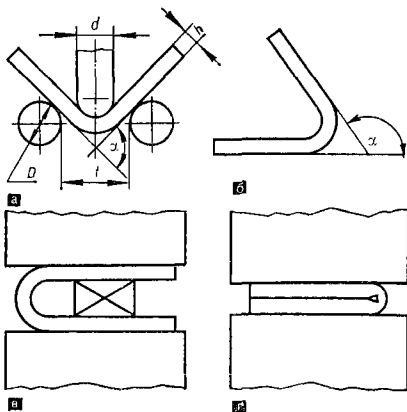
атомная масса хим. элементов, входящих в состав стекла. Стекло, прозрачное для рентгеновских лучей, — легкоплавкое и маловязкое, легко кристаллизуется. Варят его при  $t$ -ре  $1000^{\circ}\text{C}$  в платиновых тиглях, отливают в виде пластин. Применяют в качестве окошек в рентгеновских трубках. Для инфракрасных лучей прозрачно оптическое кварцевое стекло марки КИ, а также теллуритное, германитное и халькогенидное стекло. Стекло, прозрачное для инфракрасных лучей, содержит небольшое количество железа, преим. в окисной форме. Используют его для сигнализации, для фотографирования в темноте, в качестве светочувствительных. Радиационностойкое стекло выдерживает длительную эксплуатацию в поле излучений высоких энергий без заметного изменения св-в и структуры. Различают стекло радиационно-оптическистойкое (не темнеет и не изменяет окраски, не дает люминесценции); радиационно-электрическистойкое (его диэлектрические св-ва мало изменяются при повышении  $t$ -ры); радиационно-магнитностойкое (не дает сигнала электронного парамагнитного резонанса и не изменяет своего светопропускания) и радиационно-химическистойкое (не изменяет хим. св-в, не разрушается под влиянием напряжений и газовых деления в условиях облучения большими дозами). Радиационно-химическистойкими являются также жаростойкое стекло для ядерного горючего, вводимого в его состав, и стекло для связывания и длительного хранения радиоактивных отходов, которые не должны выщелачиваться из стекла. К спец. защитным относятся стекло, поглощающее жесткое электромагнитное излучение, и стекло, поглощающее нейтроны и нейтронное излучение.

Лит.: Справочник по производству стекла, т. 1. М., 1963; Бреховских С. М. [и др.]. Основы радиационного материаловедения стекла и керамики. М., 1971; Бутт Л. М., Поляк В. В. Технология стекла. М., 1971; Стекло. Справочник. М., 1973. В. В. Родников.

**ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ПРОБА** — проба, выявляющая пригодность металла воспринимать деформации или другие воздействия, аналогичные

тем, которым он подвергается при обработке или эксплуатации. Для *кровельной стали*, напр., важны не предел *прочности* на растяжение или *твердость*, а возможность изгибаться без разрушения; поэтому ее испытывают в основном на изгиб, наблюдающий при получении двойного кровельного замка. Т. п. не заменяет, но дополняет *физико-химический анализ* и *испытания материалов механические*. Простейшие Т. п. (напр., пробу на расплющивание) осуществляют несложными инструментами. Для других Т. п. (напр., для проб на изгиб в холодном и нагретом состоянии) используют простые приспособления к универсальным испытательным машинам. Некоторые же Т. п. (пробы листа и ленты на перегиб, на вытяжку сферической лунки и др.) невозможны без спец. испытательных приборов. Пробой на изгиб определяют способность металла (проката, поковок, отливок) выдерживать заданную пластическую деформацию, характеризующую углом изгиба, а также оценивают предельную *пластичность* металла при изгибе, характеризующую углом изгиба до образования первой *трещины*, появление к-рой устанавливают невооруженным глазом. Эту пробу (рис.)

Схема технологической пробы на изгиб:  $a$  — при испытании до заданного угла изгиба ( $h$  — толщина образца;  $d$  — толщина оправки;  $t$  — расстояние между опорами;  $D$  — диаметр опоры;  $\alpha$  — угол изгиба);  $b$  — при испытании до появления первой трещины в растянутой зоне образца с фиксацией угла изгиба  $\alpha$ ;  $c$  — при испытании до параллельности сторон;  $e$  — при испытании до соприкосновения сторон.



существуют, как правило, при комнатной т-ре, плавно увеличивая нагрузку на образец. Проба изгибом на незакаливаемости служит для определения способности металла принимать заданный по размерам и форме изгиб после резкого изменения т-ры. Образец при такой пробе предварительно нагревают до т-ры 650—750° С и охлаждают в воде, т-ра к-рой 20—30° С. Испытывают его после полного охлаждения. Образец считается выдержавшим испытание, если нет излома, а также *расслоений*, *надрывов* и *трещин*, видимых невооруженным глазом. Пробой на свариваемость загибом определяют способность металла принимать заданный по размерам и форме загиб по месту сварки. Если испытывают сварные швы, определяя качество сварного соединения, образец устанавливают на опорах и загибают (см. рис., а) до появления первой трещины. Угол загиба служит характеристикой вязкости. Толщина испытываемых образцов обычно не менее 6 и не более 30 мм. Листовой прокат и ленты из черных и цветных металлов толщиной от 0,1 до 2,0 мм подвергают пробе на вытяжку сферической лунки, определяющей пригодность к холодному штампованию или вытяжке. Эта проба заключается в определении глубины продавливания шаровидного пуансона определенного размера в испытываемый образец до появления трещин на поверхности материала. Пробу осадкой в холодном или горячем состоянии применяют для определения способности к деформированию черных металлов и алюминиевых сплавов и выявления дефектов поверхности. Стальные образцы испытывают под прессом или молотом, образцы из алюминиевых сплавов — только под прессом. Образцы считают годными, если на боковой поверхности не видны трещины, закаты или надрывы, а у образцов из алюминиевых сплавов, кроме того, отсутствуют шероховатость и расслоения. Пробой на расплющивание испытывают прутки и заклепки, чтобы определить способность металла к деформированию и выявить дефекты поверхности. Подвергая пробе заклепки, испытывают образцы, отрезанные от

стержня, а также головку заклепок, к-рую или отрезают, или оставляют на стержне. Образцы считают годными, если на поверхности нет трещин и надрывов. Пробой на двойной кровельный замок испытывают листы толщиной менее 0,8 мм, определяя способность металла принимать заданную по размерам и форме деформацию. Проба заключается в соединении двух кусков листа двойным замком с последующим загибом по линии, перпендикулярной линии замка (на угол не более 45°), и разгибом в плоскость. Загибают и разгибают листы в спец. приспособлениях на испытательных машинах или киянкой на деревянной подкладке. Образец считается выдержавшим испытание, если нет отслаивания, трещин, надрывов и излома как внутри, так и на поверхности. Ленты, листовой и полосовой прокат толщиной менее 4 мм подвергают пробе на перегиб при комнатной т-ре для определения способности металла выдерживать повторные загиб и разгиб. Изготавливая образцы, сохраняя прокатанную поверхность или покровный слой (папр., *полуду*), а также оставляют припуски, предохраняющие металл от влияния нагрева и наклепа. Наклепанную и нагретую зоны удаляют мех. обработкой. Испытывают образцы при помощи спец. прибора. Пробой на скручивание испытывают проволоку из черных и цветных металлов и их сплавов при т-ре 10—30° С, оценивая способность металла к пластическому деформированию при постоянном или переменном направлении кручения, а также выявляя неоднородности, поверхностные и частично внутренние дефекты. Характеристикой пластичности служит число скручиваний образца до разрушения. О неоднородности металла и о наличии дефектов судят по виду излома и поверхности скрученного образца. Пробой на авианавивание испытывают проволоку из черных и цветных металлов и их сплавов диаметром 0,2 ÷ 10 мм при т-ре 10—30° С. Образец навивают плотно прилегающими витками по винтовой линии на цилиндрический

стержень, диаметр к-рого определяется техническими условиями или выбирается в зависимости от диаметра проволоки. Для пробы используют любой прибор, станок или приспособление, обеспечивающее вращение стержня с равномерной скоростью не более 60 об/мин. Образец считается выдержавшим испытание, если нет расслоений, отслаивания, трещин, надрывов или излома как в осн. материале, так и в покрытии (цинковом слое, полуде и т. п.). Пробой на сплющивание испытывают конец трубы или ее отрезок (длиной 25—50 мм) между параллельными плоскостями до заданного расстояния между этими плоскостями. Т-ра испытания равна т-ре окружающей среды, но не ниже  $-10^{\circ}\text{C}$ , если не задана др. т-ра образца. При испытании сварных труб шов должен быть расположен на одинаковом расстоянии от сплющивающихся плоскостей. Образец считается выдержавшим испытание, если нет трещин или надрывов. Пробой на бортование определяют способность труб выдерживать без повреждения отгибание борта с образованием фланца заданного диаметра. В этом случае испытывают (на оправке) саму трубу или ее отрезок длиной не более половины диаметра. Т-ра испытания равна т-ре окружающей среды, но не ниже  $-10^{\circ}\text{C}$ . При пробе труб на раздачу конец трубы раздают у торца на конус до заданного диаметра с помощью оправки, имеющей заданный угол конусности. Т-ра испытания равна т-ре окружающей среды, но не ниже  $-10^{\circ}\text{C}$ . Образец считается выдержавшим испытание, если нет трещин или надрывов. Пробой на загиб испытывают стальные трубы, определяя их способность принимать загиб заданного размера и формы. В процессе испытания трубу плавно загибают на угол  $90^{\circ}$  вокруг цилиндрического тела любым способом так, чтобы ее наружный диаметр ни в одном месте не стал менее 85% от начального. Т-ра испытания равна т-ре окружающей среды, но не ниже  $-10^{\circ}\text{C}$ . Сварные трубы должны выдерживать испытания

при любом положении плавя, если в технических условиях не обусловлено его положение. Образец считается выдержавшим испытание, если не видны надрывы, изломы и расслоения. Пробой на раздачу кольца конусом испытывают металлические трубы. Вначале из трубы вырезают кольца шириной 10—25 мм, а затем на универсальных испытательных машинах или прессах раздают их конической оправкой, скорость движения к-рой не более 50 мм/мин. Допускается одновременная раздача не более пяти колец. Величина раздачи устанавливается техническими условиями. Макс. диаметр кольца для нее определяют по формуле  $D = (1 + 0,01 C) d$ , где  $D$  — макс. диаметр кольца, мм;  $C$  — раздача кольца, %;  $d$  — наружный диаметр кольца до испытания, мм. Образец считается выдержавшим испытание, если (после раздачи до диаметра больше макс. диаметра кольца) нет плен, трещин, надрывов, закатов и расслоений. Если образец разорвался при наружном диаметре, равном макс. диаметру кольца, контролируют излом. Наличие в изломе трещин, расслоений и др. дефектов является браковочным признаком. Дефекты на поверхности и в изломе исследуют невооруженным глазом или через лупу с четырехкратным увеличением. Проба внутренним гидравлическим давлением служит для проверки прочности и плотности труб из стали, чугуна и цветных металлов, а также сварных швов. Величину давления рассчитывают по формулам. Трубы и швы испытывают на прессах любой конструкции. Давление передается водой или др. жидкостью, нарастать оно должно плавно, без гидравлических ударов. Труба считается выдержавшей испытание, если нет течи, потения или остаточной деформации (выпучивания). Для определения способности металлов поддаваться мех. обработке применяют пробу на обрабатываемость. Критерием оценки на обрабатываемость служит интенсивность режима резания, применяемого при пробном обтачивании (расточивании) испытываемого образца. Обрабатываемость металла определяют также сверлением



при постоянной величине нагрузки. Составляя величину углубления сверла в металл за 100 оборотов шпинделя с величиной углубления сверла в металл, сравниваемый с испытываемым, определяют относительную обрабатываемость. Применяют и др. Т. п. — как стандартизованные (метод испытания труб крутящим моментом, метод определения качества оловянного покрытия, метод валиковой пробы для определения допускаемых режимов дуговой сварки и паялки, метод испытания на мех. старение по ударной вязкости и др.), так и не стандартизованные, но широко применяемые.

Лит.: Семушкин О. Г. Механические испытания металлов. М., 1972; Барановский М. А. [и др.]. Технологии металлов и других конструкционных материалов. Минск, 1973; Кропивицкий Н. Н. Технологии металлов. Л., 1973. Ю. Г. Дорофеев.

**ТЕХНОЛОГИЧНОСТЬ** (от греч. τέχνη — мастерство, умение и λόγος — слово, наука) — свойство материала или конструкции, позволяющее использовать для производства, эксплуатации и ремонта наиболее экономичные технологические процессы, обеспечивающие нужное качество. Т. материала обусловлена числом и сложностью операций, а также допусками технологических параметров, к-рыми определяется его качество. Небольшой Т. отличаются материалы с узким диапазоном технологических параметров (напр., интервалов т-ры плавки, разливки, термической обработки, обработки давлением), с пизкой *свариваемостью*, плохой обрабатываемостью резанием и т. д., т. е. материалы, накладывающие ограничения на создание конструкций и исполнение оптимальных технологических процессов. Оптимальность процесса изготовления при заданных условиях определяется соответствием конструкции требованиям миним. затрат труда и материалов. Трудоемкость и материалоемкость изготовления зависят не только от конструкции, но и в значительной степени от предполагаемого технологического процесса и его оснащенности. Вследствие этого при оценке Т. конструкции исключают влияние принимаемого технологического процесса, устанавливая степень Т. по соотношению трудоемкости ее изгото-

товления и трудоемкости изготовления др. конструктивных вариантов в аналогичных производственных условиях. Конструкцию наз. технологичной, если она позволяет в полной мере использовать все возможности и особенности наиболее экономичного технологического процесса, обеспечивающего ее качество при надлежащем количестве. Понятие Т. конструкции не ограничивается рамками технологического процесса, учитывается и период ее эксплуатации. Повышение производственной Т. связано с улучшением производственных показателей (себестоимости, трудоемкости, материалоемкости, сроков освоения серийного выпуска и т. п.), эксплуатационная Т. определяет повышение надежности, стабильности работы и долговечности. Опираясь на понятие Т. конструкции, учитывают, что конструкция, технологичная при одном масштабе выпуска, может оказаться нетехнологичной при другом. То, что было нетехнологичным раньше, может стать технологичным в новых условиях: с применением ультразвука, электрофиз. и электрохим. методов обработки, оптических и электронных устройств, программирования и научной организации труда и т. д. В связи с неодинаковыми возможностями технологичное решение задачи для одного предприятия может оказаться нетехнологичным для другого. Оценивая Т. конструкции, учитывают конструкционные, технологические и эксплуатационные факторы. К конструкционным факторам относятся сложность компоновочной схемы и конструктивных узлов, агрегатов и сборок; простота разделения конструкции на самостоятельные узлы, допускающие независимую сборку, контроль и испытания; выбор простейших геометрических форм деталей; рациональный выбор материалов; обоснованный выбор баз, системы простановки размеров, допусков и чистоты поверхности деталей; обеспечение беспригоночной сборки и, если необходимо, — взаимозаменяемости; унификация материалов, узлов и элементов конструкции. К технологическим факторам относятся: сокращение спо-

ков подготовки и освоения произ-ва; использование высокопроизводительных процессов; сокращение расхода материалов; применение рациональных методов контроля; обеспечение точности изготовления, сборки, контроля и испытания узлов и всей конструкции. Факторы эксплуатационные: обеспечение стабильности работы, надежности и долговечности конструкции; обеспечение простоты обслуживания и ремонта; сокращение расхода запасных частей. Если трудоемкость изготовления двух вариантов конструкции при одинаковых производственных условиях и одинаковом выпуске обозначить через  $T_1$  и  $T_2$ , то степень Т. первого конструктивного варианта определится по формуле  $m = T_1/T_2$ . Для  $n$  одинаковых конструкций степень Т. различных вариантов определяют по формулам  $m_1 = T_1/T_n$ ,  $m_2 = T_2/T_n$ , ...,  $m_{n-1} = T_{n-1}/T_n$ . Разработан количественный метод оценки Т. конструкции, критерием которого является отношение количества наименований унифицированных деталей или их элементов к общему количеству деталей или их элементов в конструкции. Коэфф. унификации  $y$  в этом случае равен  $y = n/N$ , где  $n$  — число оригинальных деталей;  $N$  — общее число деталей в конструкции. Унификация заключается в том, чтобы свести количество оригинальных деталей к возможно меньшему без ущерба для эксплуатационных показателей машины.

Лит.: Технологичность конструкций. М., 1969; Данилевский В. В. Технология машиностроения. М., 1972.

Г. М. Жданович.

**ТИАЛИТ** [от *ти(тан)* и *ал(юминий)*],  $Al_2TiO_5$  — искусственное соединение окиси алюминия и двуокиси титана. Хим. состав (%):  $Al_2O_3$  — 56,08;  $TiO_2$  — 43,92. Существует в двух модификациях с обратимым переходом: альфа-тиалит стабилен в интервале т-р  $1820^\circ C$  (т-ра инверсии) —  $1860^\circ C$  (т-ра конгруэнтного плавления); бета-тиалит стабилен в интервале т-р  $1820—1300$  и  $700^\circ C$  — до комнатной т-ры. При т-ре  $1300—700^\circ C$ , медленно охлаждаясь, разлагается на окислы. Сингония ромби-

ческая, решетка типа псевдодобрукита. Кристаллы бесцветные, форма таблитчатая или столбчатая. Плотность  $3,71 \text{ г/см}^3$ . Твердость 7,0—7,5. Константы элементарной ячейки:  $a = 3,557 \text{ \AA}$ ;  $b = 9,436 \text{ \AA}$  и  $c = 9,648 \text{ \AA}$ . Оптические св-ва альфа-тиалита:  $n_g = 1,93$ ;  $n_m = 1,91$ ;  $n_p = 1,89$ ; двухосный;  $2V = 90^\circ$ ; спайность  $\parallel N_p$ ; бета-тиалита:  $n_g = 1,99—2,01$ ;  $n_m = 1,97$ ;  $n_p = 1,95—1,975$ ; отрицательный, двухосный;  $2V > 90^\circ$ , спайность  $\parallel N_p$ , знак главной зоны отрицательный. Получен при изучении системы  $Al_2O_3—TiO_2$  и др. поликомпонентных систем, включающих окиси алюминия и титана. Отличается высокой т-рой плавления и низким ср. коэфф. термического расширения ( $1,9 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$ ), что дает возможность использовать его в произ-ве огнеупорных материалов. Несколько ограничивает применение Т. большая анизотропия теплового расширения (при т-ре  $20—1000^\circ C$ ).

Лит.: Бережной А. С., Гулько Н. В. Титанат алюминия как огнеупорный материал. В кн.: Сборник научных работ по химии и технологии силикатов. М., 1956; Lang S. M., Fillmore C. L., Maxwell L. H. The system beryllia-alumina-titania: phase relations and general physical properties of three-component porcelain. «Journal of Research of the National Bureau of Standards», 1952, v. 48, № 4. Л. И. Карякин.

**ТИКОНАЛЬ** [от *ти(тан)*, *ко(бальт)*, *н(икель)* и *ал(юминий)*] — магнитно-твердые сплавы, подвергаемые изотермической выдержке в магн. поле для улучшения магн. свойств. Относятся к сплавам *альнико*. Содержат (кроме железа) 30,5—42,0% Со, 13,0—15,0% Ni, 6,8—8,5% Al, 2,5—4,0% Cu, 3,0—9,0% Ti, иногда 0,8—1,1% Nb. Сплавы Т. (марок ЮНДК35Т5БА, ЮНДК40Т8АА и др.) применяют для изготовления постоянных магнитов. См. также *Термомагнитная обработка металлов*.

Лит. см. к ст. *Альни*. Н. Н. Потапов.

**ТИПОГРАФСКИЕ СПЛАВЫ** — легкоплавкие сплавы на основе свинца. Применяются (вначале в виде чистого свинца) с 40-х гг. 15 в. в полиграфии. Кроме свинца, Т. с. (табл.) содержат сурьму, повышающую твердость сплавов, и олово, к-рое улучшает гл. обр. их литейные св-ва (снижает

туру сплавления, теплоемкость и усадку, повышает жидкотекучесть). Т. с. отличаются также значительной коррозионной стойкостью, при многократных переплавах (из чушек — в печатные формы, а из использованных печатных форм — в чушки) их хим. состав практически не изменяется, а потери металла невелики. Недостаток Т. с. — небольшая прочность. Длина чушек сплавов не более 65 см, масса до 10 кг. Из Т. с. изготовляют шрифты ручного набора (сплавы марок Ш1, Ш2 и Ш3), пробельные материалы (сплавы марок П1 и П2), набор на монолите (сплав марки Мн), набор на линолите (сплавы марок Лн и ЛнГ), стереотипы (сплавы марок Ст1 и Ст2), гальваностереотипы (сплав марки Гс), нотные пластины (сплав марки Нт). Сплавы марок К1 и К2 используют для корректирования содержания сурьмы и олова. Поскольку свинец ядовит, а олово дефицитно, ищутся другие металлические сплавы (напр., цинковые), все шире применяются (для отливки шрифтов и прессования

Химический состав и свойства типографских сплавов

Марка сплава	Содержание элементов, %			Температура, °С		НВ
	Pb	Sb	Sn	начала плавления	конца плавления	
Ш1	Осно- ва	19,5—20,5	6,7—7,3	300	310	27—28
Ш2	То же	15,0—16,0	2,7—3,3	270	280	20—21
Ш3	»	14,0—15,0	3,7—4,3	285	265	21—22
П1	»	17,0—18,0	1,8—2,2	285	300	18—19
П2	»	12,0—14,0	—	250	260	16—17
Мн	»	14,0—15,5	5,7—6,3	255	265	25—26
Лн	»	11,0—12,0	4,2—4,8	240	245	21—22
ЛнГ	»	11,5—12,5	5,5—6,5	240	245	22—23
Ст1	»	15,5—16,5	6,5—7,5	265	275	26—27
Ст2	»	12,5—13,5	4,7—5,3	240	250	22—23
Гс	»	2,7—3,3	1,8—2,2	300	310	10—11
Нт	»	4,0—5,0	14,5—15,5	255	265	15—17
К1	»	24,5—25,5	4,5—5,5	340	350	26—28
К2	»	5,0—7,0	29,0—31,0	230	240	18—20

стереотипов) пластмассы. Хим. состав Т. с. регламентирует ГОСТ 5235—74.

Лит.: Семионов А. А., Коган В. А. Полиграфическое металловедение. М., 1968. С. И. Стельмах.

**ТИТАН** (Titanium; по имени древнегреч. богов Титанов), Ti — хим. элемент IV группы периодической системы элементов; ат. п. 22, ат. м. 47,90. В соединениях проявляет степень окисления преим. +4, реже +3 и +2. Металл светло-серого цвета. Природный Т. — смесь стабильных изотопов с массовыми числами 46 (7,99%), 47 (7,32%), 48 (73,99%), 49 (5,46%) и 50 (5,25%). Обнаружены также радиоактивные изотопы с массовыми числами 43—45, количество которых не превышает тысячных долей процента. Искусственно получены радиоактивные изотопы с массовыми числами 41, 42, 51 и 52, их периоды полураспада — минуты и менее. Впервые Т. в виде двуокиси обнаружил (1789) англ. любитель-минералог У. Дж. Грегор, назвав его меначином. В 1795 нем. химик М. Г. Клапрот нашел, что минерал рутил представляет собой окисел нового элемента, названного им титаном, а в 1797 установил идентичность Т. и меначина. Металлический Т., но с большим количеством примесей, впервые выделил (1825) швед. химик и минералог Й. Я. Берцелиус. Т. — довольно распространенный элемент. Содержание его в земной коре 0,63%. Образует свыше 100 минералов, из них важнейшие — рутил, ильменит  $\text{FeTiO}_3$ , титаномagnetит  $\text{FeTiO}_3 \times \text{Fe}_2\text{O}_3$ , перовскит и титанит (сфен)  $\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2 \cdot \text{SiO}_2$ . Атомный радиус титана 1,46 Å, ионный радиус  $\text{Ti}^{4+}$  составляет 0,64 Å. Энергия ионизации  $\text{Ti}^0 \rightarrow \text{Ti}^+ \rightarrow \text{Ti}^{2+} \rightarrow \text{Ti}^{3+} \rightarrow \text{Ti}^{4+}$  соответственно 6,83; 13,57; 28,14 и 43,24 эв. Т. существует в двух кристаллических модификациях. Низкотемпературная альфа-модификация имеет гексагональную плотноупакованную решетку с периодами  $a = 2,9504$  Å и  $c = 4,6833$  Å (т-ра 25° С), высокотемпературная бета-модификация — кубическую объемноцентрированную с периодом  $a = 3,3065$  Å (т-ра 900° С). Т-ра

полиморфного альфа  $\rightleftharpoons$  бета-превращения 882,5° С. Закалкой бета-титан не сохраняется, в процессе охлаждения происходит бездиффузионное  $\beta \rightarrow \alpha'$ -превращение. Примеси сильно изменяют св-ва металлического титана. Приводимые ниже величины относятся к Т. высокой чистоты:  $t_{пл}$  1668° С;  $t_{кип}$  3260° С; теплота плавления, испарения и полиморфного превращения соответственно 5,0; 112,5 и 0,813 ккал/г-атом. Плотность (т-ра 25° С) 4,51 г/см<sup>3</sup>; удельная теплоемкость (т-ра 25° С) 0,125 кал/г-град; коэфф. теплопроводности 0,04 кал/см-сек-град (в интервале т-р 0—200° С); коэфф. линейного расширения  $8,5 \cdot 10^{-6}$  град<sup>-1</sup> (в интервале т-р 0—100° С); удельное электрическое сопротивление (т-ра 0° С) 42 мком-см; температурный коэфф. электр. сопротивления 0,0055 град<sup>-1</sup>; критическая т-ра перехода в сверхпроводящее состояние ниже 0,53 К. Металл парамагнитен, его удельная магнитная восприимчивость (т-ра 20° С)  $3,16 \cdot 10^{-6}$ . Давление насыщенного пара (т-ра 1490° С)  $2 \cdot 10^{-4}$  мм рт. ст. Т. обладает высокими мех. характеристиками. Его св-ва мало изменяются в широком интервале т-р, но сильно зависят от чистоты металла и предшествующей мех. и термической обработки. У Т. высокой чистоты (йодидного), отожженного в вакууме при т-ре 800° С, предел прочности на растяжение 25—27 кгс/мм<sup>2</sup>, предел текучести 14—17 кгс/мм<sup>2</sup>, относительное удлинение 55—70%, модуль норм. упругости 9850—10 900 кгс/мм<sup>2</sup>,  $HV=73$ . У магнетермического Т., плавленного в дуговой печи, а затем отожженного, эти величины соответственно 30—55; 41—48; 25—45; 11 200—14 500 и 90—150. На мех. характеристики Т. особенно резко влияют примеси водорода, азота, кислорода и углерода. Водород (0,01—0,005%) снижает ударную вязкость, обуславливая водородную хрупкость. Эффективный способ борьбы с такой хрупкостью — вакуумирование сплавов. Азот, кислород и углерод (до 1%) увеличивают твердость и прочность, значительно снижая пластич-

ность. Так, напр., Т., содержащий более 0,5% N, становится хрупким и не может быть прокатан. Холодное деформирование заметно упрочняет металл. Так, предел прочности на растяжение йодидного Т., отожженного в вакууме при т-ре 800° С, после обжата на 50% возрастает до 68—75 кгс/мм<sup>2</sup>, относительное удлинение снижается до 5—11%. Т. обладает высокой коррозионной стойкостью при низких и умеренных т-рах. При высокой т-ре его хим. активность резко возрастает. На воздухе при обычной т-ре Т. устойчив. При нагревании до т-ры 400—600° С покрывается защитной окиснонитридной пленкой, при более высоких т-рах защитные св-ва окалины быстро ухудшаются. Т. стоек в воде, в т. ч. морской, растворах большинства хлоридов, разбавленных растворах щелочей, соляной и серной к-т. С повышением концентрации к-ты и т-ры скорость коррозии Т. в соляной и серной к-тах увеличивается, особенно при наличии растворимых фторидов или окислителей. В азотной к-те Т. пассивируется. Растворяется в плавиковой к-те (особенно хорошо в смеси ее с азотной к-той) и в расплавленных щелочах и перекисях, сильно корродирует в расплавленных хлоридах щелочных металлов при наличии воздуха. Характерным св-вом Т. является способность активно поглощать газы — водород, азот и кислород. При поглощении водорода сперва образуются твердые растворы, а затем гидриды TiH и TiH<sub>2</sub>. Нагреванием в вакууме (т-ра 800—900° С) поглощенный водород может быть полностью удален. При нагревании Т. в значительной степени растворяет азот и кислород, образуя с ними твердые растворы внедрения. С увеличением содержания азота и кислорода образуются нитриды и окислы титана. Окислы TiO, Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и TiO<sub>2</sub> отвечают степеням окисления металла. Известны промежуточные окислы. В отличие от водорода поглощенные азот и кислород вакуумированием удалить нельзя. При т-ре более 1000° С Т. взаимодействует с углеродом и углеродсодержащими газами (CO, CH<sub>4</sub> и др.) с образованием карбида TiC. Нитрид TiN и карбид TiC — твердые, тугоплавкие, химически стойкие металлоподобные

соединения с кристаллической структурой типа NaCl, относятся к *внедрения фазам*. С галогенами Т. взаимодействует при сравнительно низких т-рах ( $100-200^{\circ}\text{C}$ ) с образованием легколетучих высших *галогенидов*  $\text{TiX}_4$  (известны также галогениды  $\text{TiX}_3$  и  $\text{TiX}_2$ ). С халькогенами, фосфором, кремнием, бором и др. неметаллами реагирует при более высоких т-рах с образованием многочисленных соединений различной стехиометрии (напр.,  $\text{Ti}_3\text{Si}$ ,  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$ ,  $\text{Ti}_5\text{Si}_4$ ,  $\text{TiSi}$ ,  $\text{TiSi}_2$ ) и кристаллической структуры (типов FeB,  $\text{Mn}_5\text{Si}_3$ , NiAs и др.). Практически наиболее важными соединениями Т. являются двуокись  $\text{TiO}_2$ , четыреххлористый  $\text{TiCl}_4$  и четырехйодистый титан  $\text{TiI}_4$ , карбид  $\text{TiC}$ , нитрид  $\text{TiN}$ , фторотитанаты  $\text{K}_2\text{TiF}_6$  и  $\text{Na}_2\text{TiF}_6$  и др. Т. сплавляется со всеми металлами, кроме щелочных и щелочноземельных. В тройной системе с медью и серебром наблюдается его частичная несмешиваемость в жидком состоянии. С переходными металлами Т. образует широкие области бета-твердых растворов (со скандием и металлами IV—VI групп — неограниченные твердые растворы) и сравнительно узкие — альфа-твердых растворов. Исключение составляют скандий, цирконий и гафний, с к-рыми Т. образует неограниченные ряды как бета-, так и альфа-твердых растворов, и редкоземельные металлы, растворимость к-рых в бета- и альфа-титане мала. Растворимость непреходящих металлов в альфа- и бета-титане изменяется в довольно широких пределах. Она очень мала в системах с цинком и кадмием и велика в системах с алюминием и оловом. Большинство металлов, в т. ч. все переходные, понижают т-ру полиморфного альфа  $\rightleftharpoons$  бета-превращения, стабилизируя бета-твердый раствор (бета-стабилизаторы). Алюминий, галлий, кислород, азот, углерод и некоторые др. элементы, повышая эту т-ру, стабилизируют альфа-твердый раствор (альфа-стабилизаторы). Известны также метастабильные  $\omega$ -,  $\alpha'$ - и  $\alpha''$ -фазы, образующиеся в процессе охлаждения сплавов из  $\beta$ -области и существенно влияющие на технологические свойства титановых сплавов. Со многими металлами (непереходными и VII—VIII групп) Т. образует промежуточные фазы с

кристаллической структурой типов CsCl, CuAu,  $\text{Cr}_3\text{Si}$ ,  $\text{MoSi}_2$ ,  $\text{Ti}_2\text{Ni}$  и др. Исходным продуктом для произ-ва металлического Т. служат гл. обр. не содержащие кислорода вещества, получаемые из титановых руд. Основное вещество — четыреххлористый титан  $\text{TiCl}_4$ . В процессе произ-ва очищенный  $\text{TiCl}_4$  восстанавливают чистым магнием в среде аргона (магнитоермический метод). Затем образовавшуюся титановую губку подвергают вакуумно-термической обработке, чтобы удалить избыточный магний и  $\text{MgCl}_2$ . Содержание осн. примесей в магнитоермическом титане (%): 0,01 — 0,03 C; 0,05 — 0,015 O; 0,01—0,05 N; 0,03—0,2 Fe; 0,04—0,12 Mg. По натрийермическому методу восстановление  $\text{TiCl}_4$  ведут металлическим натрием. Т. получают также восстановлением двуокиси титана металлическим кальцием или гидридом кальция (кальциотермический метод и его разновидность — гидридокальциевый). Полученный Т. отличается более высокой твердостью и меньшей пластичностью, чем металл, восстановленный из  $\text{TiCl}_4$ , что обусловливается повышенным содержанием азота и кислорода — соответственно 0,03—0,15 и 0,2—0,25%. Металл высокой чистоты получают йодидным методом, к-рый основан на способности Т. образовывать с парами йода при сравнительно низких т-рах йодид  $\text{TiI}_4$ , диссоциирующий при более высоких т-рах на металлический титан и йод. Разложение  $\text{TiI}_4$  происходит на раскаленной титановой проволоке, на которой и осаждается Т., образуя компактный металл. Йодидный Т. отличается от магнитоермического меньшим содержанием кислорода, азота, железа, магния и др. примесей (0,005—0,01% O; 0,001—0,004% N; 0,0035—0,025% Fe; 0,0015—0,002% Mg и т. д.). Более глубокой очистки достигают зонной плавкой йодидного Т., напр. электроннолучевым нагревом, получая металл чистотой 99,999 — 99,9999%. Электролитический метод применяют гл. обр. для рафинирования Т. (напр., некачественной губки, отходов плавки металла) и сплавов на его основе. Электро-

лит — расплав хлоридов щелочных металлов ( $\text{NaCl}$  или смеси  $\text{NaCl}$  и  $\text{KCl}$ ), в к-ром растворены низшие хлориды титана ( $\text{TiCl}_2$ ,  $\text{TiCl}_3$ ), анод — загрязненный примесями титан. Метод перспективен для переработки титанового скрапа, к-рый используют в качестве растворимого анода. Компактные заготовки пластичного Т. из титановой губки или *титанового порошка* изготавливают вакуумной дуговой плавкой или методами порошковой металлургии. Для выплавки Т. и его сплавов используют дуговые печи с медным водоохлаждаемым тиглем-кристаллизатором и нерасходуемым вольфрамовым электродом, либо расходующимся электродом, спрессованным из титанового порошка или соответствующей шихты. Созданы вакуумные дуговые печи для гарнсажной плавки титана. Применяют прессование порошка на холоду с последующим спеканием в вакууме, горячее прессование в вакууме, горячую ковку спеченных заготовок в штампах. Компактный металл, полученный любым из этих методов, поддается обработке давлением в холодном и горячем состоянии: его можно ковать, прокатывать, штамповать и т. д. Перерабатывают Т. и его сплавы в прутки, полосы, профили проката, бесшовные трубы, проволоку, жести и фольгу. При обработке Т. резанием материалом для инструмента служат *быстрорежущие стали* и *твердые сплавы*. Высокое сопротивление коррозии в сочетании с большой удельной прочностью, сохраняющейся до  $t = 150\text{--}430^\circ\text{C}$ , обусловили применение Т. и сплавов на его основе (легированных алюминием, хромом, ванадием, молибденом, оловом) в качестве конструкционного материала в авиа-, ракетно- и судостроении, хим. машиностроении (см. *Титановые сплавы*). Чистый Т. применяют в электровакуумной технике для изготовления анодов, сеток и др. деталей, в виде порошка — в качестве *геттера*. Для защиты от коррозии титаном покрывают поверхности стальных изделий. *Ферротитан* применяют для раскисления стали и очистки от растворенных в ней кислорода, азота и серы (предотвращает

красноломкость стали). Присадки Т. вводят в марганцовистые, хромистые, хромомолибденовые и хромоникелевые стали, медные и алюминиевые сплавы. Карбид Т. используют в произ-ве титановольфрамовых твердых сплавов для режущих инструментов, жаростойких и жаропрочных сплавов, применяемых для изготовления деталей газовых турбин реактивных двигателей. Двуокись титана используют для приготовления титановых *белил*, в произ-ве *эмалей* и *глазурей*, при изготовлении сегнетодиэлектриков. Рутил, или техническую двуокись титана, вводят в состав обмазки сварочных электродов. Гидрид титана служит источником чистого водорода.

*Лит.:* Еременко В. Н. Титан и его сплавы. К., 1960; Лучинский Г. П. Химия титана. М., 1971; Зеликман А. Н., Меерсон Г. А. Металлургия редких металлов. М., 1973; Корнилов И. И. Титан. М., 1973; Глазунов С. Г. (и др.). Применение титана в народном хозяйстве. К., 1975. Т. Д. Штеня.

**ТИТАН СПЛАВЫ** — сплавы на основе *титана*. В пром. масштабах используются с 1948. Отличаются высокой мех. прочностью, жаропрочностью, значительной коррозионной стойкостью во многих агрессивных средах; многие из них — хорошей свариваемостью. Для повышения прочности сплавы легируют марганцем, железом, алюминием, молибденом, хромом, ванадием, оловом и др. Азот, кислород и водород увеличивают прочность, но резко снижают пластичность, особенно высоколегированных сплавов. Почти все Т. с. легируют алюминием, который уменьшает удельную массу, повышает удельную прочность, жаропрочность и снижает склонность к водородной хрупкости. Прочность Т. с. — аддитивна степени легирования: складывается из прочности титана и эффектов упрочнения каждой добавкой. Упрочнение от введения хим. элемента (1%) составляет: марганца — 13 кгс/мм<sup>2</sup>, железа — 12, алюминия — 7, молибдена — 6, хрома — 6, ванадия — 3,5 и олова — 2 кгс/мм<sup>2</sup>. По структуре Т. с. подразделяют на альфа-сплавы, псевдоальфа-сплавы, альфа + бета-сплавы, псевдобета-сплавы и бета-сплавы (табл.). Альфа-сплавы подразделяют на термически неупрочняемые и термически упрочняемые дисперсионно-твер-

деющие; альфа + бета-сплавы — на твердеющие при закалке и мягкие после закалки. Бета-сплавы подразделяют на сплавы с механически нестабильной бета-фазой, с механически стабильной бета-фазой и с термодинамически стабильной бета-фазой. По мех. характеристикам различают сплавы высокопластичные-малопрочные, средней прочности, высокопрочные, для эксплуатации при низких температурах и литейные. К высокопластичным относятся сплавы (марок ОТ4-0, ОТ4-1 и АТ-2) с пределом прочности на растяжение до 70 кгс/мм<sup>2</sup>, поддающиеся деформации в холодном состоянии. У сплавов средней прочности (марок ОТ4, АТ-3, 4201, НТ-50, ВТ5, ВТ5-1, ВТ6С, ВТ4, АТ-4, ТС5, ВТ20 и ОТ4-2) предел прочности на растяжение 75 ÷ 100 кгс/мм<sup>2</sup>. Они хорошо свариваются, отлича-

ются удовлетворительной термической стабильностью. Высокопрочные Т. с. — термически упрочняемые сплавы (марок ВТ6, АТ-6, ВТ3-1, ВТ14, ВТ16, ВТ22, ВТ23, ВТ15 и ТС6), содержащие бета-фазу в широких пределах (4—85%), что позволяет получать различные сочетания физико-мех. и технологических свойств. Их высокая прочность (180—200 кгс/мм<sup>2</sup>) достигается не только легированием, но и дисперсным упрочнением при закалке и старении (см. *Старение металлов*). Высокопрочные сплавы отличаются высокой жаростойкостью и жаропрочностью (до температуры 400°С). Их недостатки — плохая свариваемость, термическая нестабильность, повышенная чувст-

Химический состав титана сплавов

Марка сплава	Содержание элементов, %											
	Ti	Al	Sn	Mn	Zr	Mo	Fe	Cr	Si	B	V	Nb
А л ь ф а - с п л а в ы												
ВТ5	Основа	5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
ВТ5-1	»	5	2,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—
П с е в д о а л ь ф а - с п л а в ы												
ОТ4-0	»	0,8	—	0,8	—	—	—	—	—	—	—	—
ОТ4-1	»	1,5	—	1,0	—	—	—	—	—	—	—	—
ОТ4	»	3,5	—	1,5	—	—	—	—	—	—	—	—
ВТ4	»	5,0	—	1,5	—	—	—	—	—	—	—	—
ОТ4-2	»	6,0	—	1,5	—	—	—	—	—	—	—	—
АТ-2	»	2,0	—	—	2,0	1,0	—	—	—	—	—	—
АТ-3	»	3,0	—	—	—	—	1,5	1,5	1,5	—	—	—
АТ-4	»	4,0	—	—	—	—	1,5	1,5	1,5	1,5	—	—
ВТ20	»	6,0	—	—	2,0	1,0	—	—	—	—	1,0	—
ТС5	»	5,0	3,0	—	2,0	—	—	—	—	—	2,0	—
А л ь ф а + б е т а - с п л а в ы												
ВТ6С	»	5,0	—	—	—	—	—	—	—	—	4,0	—
ВТ6	»	6,0	—	—	—	—	—	—	—	—	4,5	—
АТ-6	»	6,0	—	—	—	—	1,5	1,5	1,5	—	—	—
ВТ3-1	»	6,0	—	—	—	2,5	0,5	2,0	0,3	—	—	—
ВТ14	»	4,5	—	—	—	3,0	—	—	—	—	1,0	—
ВТ16	»	2,5	—	—	—	5,0	—	—	—	—	5,0	—
ВТ22	»	5,0	—	—	—	5,0	0,6	1,0	—	—	4,5	—
ВТ23	»	4,5	—	—	—	2,0	0,6	1,0	—	—	4,5	—
П с е в д о б е т а - с п л а в ы												
ВТ15	»	3,0	—	—	—	7,0	—	11,0	—	—	—	—
ТС6	»	3,0	—	—	—	5,0	—	11,0	—	—	6,0	—
Б е т а - с п л а в ы												
4201	»	—	—	—	—	33,0	—	—	—	—	—	—
НТ-50	»	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	50

вительность к концентрации напряжений. К Т. с., эксплуатируемым при низких т-рах, относятся сплавы марок АТ-2, АТ-3, ОТ4, ВТ5-1 и ВТ6С. Литейные сплавы представляют собой сплавы на основе *альфа-фазы* с примесью бета-фазы (до 2%) и двухфазные (альфа + бета) сплавы. Они обладают высокой прочностью, но пониженной пластичностью из-за крупнокристаллической литой структуры. Полуфабрикаты из Т. с. в виде листов, лент, прутков, труб, проволоки и профилей изготовляют ковкой, штампованием, холодной и горячей прокаткой, волочением и прессованием. Горячая обработка давлением ведется в интервале т-р 600—1050° С. Упрочняющая термообработка заключается в фиксации метастабильных фаз (закалки) и последующего их распада при старении. Высокое сопротивление деформированию обусловливается высокой *жидкотекучестью* сплавов. Т. с. выплавляют в

индукционных печах в среде нейтральных газов или в вакууме с применением плотногографитовых тиглей, а также в электродуговых печах (с нерасходуемыми или расходуемыми электродами) в среде нейтральных газов или в вакууме. Для устранения неоднородности применяют двойной переплав или ведут гарнисажную плавку. Т. с. применяют в авиационной и космической технике, в хим., нефтяной и пищ. пром-сти, в судостроении и др. См. также *Омега-фаза*.

*Лит.:* Еременко В. Н. Многокомпонентные титановые сплавы. К., 1962; Добаткин В. И. [и др.]. Слитки титановых сплавов. М., 1966; Гармата В. А. [и др.]. Металлургия титана. М., 1968.

В. В. Вавилова, [И. И. Корнилов.]

**ТИТАНАТЫ** — соли титановых кислот. Различают метатитанаты  $M_2^I TiO_3$ ;  $M^{II} TiO_3$  и ортитанаты  $M_4^I TiO_4$ ,  $M_2^{II} TiO_4$ . Известны также полититанаты, в к-рых отношение  $TiO_2/M_2O$  больше единицы. Щелочные и щелочноземельные металлы, а также бериллий и тяжелые

# Кристаллическая решетка и свойства титанатов

Титанат	Кристаллическая решетка	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$t_{пл}$ , °С	Кюри точна, °С	Диэлектрическая проницаемость
CaTiO <sub>3</sub>	Кубическая, $a = 7,629 \text{ \AA}$	4,02	1980	210	115—140 (т-ра 20° С)
SrTiO <sub>3</sub>	Кубическая, $a = 3,899 \text{ \AA}$	5,11	2080	—	~270 (т-ра 20° С), 300—400 (для монокристалла)
BaTiO <sub>3</sub>	Тетрагональная, $a = 3,992 \text{ \AA}$ , $c = 4,036 \text{ \AA}$	6,08	1618	120	~1000 (т-ра 20° С), ~10 000 (т-ра 120° С)
PbTiO <sub>3</sub>	Тетрагональная, $a = 3,891 \text{ \AA}$ , $c = 4,141 \text{ \AA}$	8,05	818	~500	~50 (т-ра 20° С), ~280 (с добавкой 1—2% MnO <sub>2</sub> ), ~10 000 (т-ра 495° С и 10 кг/см <sup>2</sup> )
CdTiO <sub>3</sub>	Ромбическая, $a = 5,438 \text{ \AA}$ , $b = 7,615 \text{ \AA}$ , $c = 5,417 \text{ \AA}$	6,5	—	—	62 (т-ра 20° С)
Mn <sub>2</sub> TiO <sub>4</sub>	Кубическая, $a = 8,41 \text{ \AA}$	3,53	1840	—	17,5
Zn <sub>2</sub> TiO <sub>4</sub>	Кубическая, $a = 3,46 \text{ \AA}$	5,28	—	—	26



двухвалентные металлы образуют метатитанаты изоморфных рядов (см. *Изоморфизм*) со структурой ильменита (магний, кадмий, двухвалентные кобальт, никель и марганец) и со структурой перовскита (кальций, стронций, барий и свинец). В этих Т. по отношению к кислороду титан имеет координационное число шесть. В хим. отношении Т. — весьма стойкие и довольно инертные вещества. За исключением Т. щелочных металлов, нерастворимы в воде и в разбавленных к-тах, однако растворимы в кипящей концентрированной серной к-те. Отличаются сравнительно высокой т-рой плавления, не проводят электрический ток (диэлектрики) и имеют большую *диэлектрическую проницаемость* (табл.). Т. двух- и трехвалентных металлов представляют собой *сегнетоэлектрические материалы*. Важнейшие из них, напр. Т. бария и свинца (особенно в *твердых растворах* с цирконатом свинца

$\text{PbZrO}_3$ ), отличаются большой диэлектрической проницаемостью, высоким пьезомодулем, наличием петли диэлектрического гистерезиса (нелинейной зависимостью поляризации от напряженности электрического поля) и особыми оптическими свойствами. Сегнетоэлектрическими св-вами обладают также смешанные Т. натрия и висмута ( $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ ) и калия и висмута ( $\text{K}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ ), кристаллизующиеся в структуре типа перовскита (кубическая решетка с периодами  $a = 3,88 \text{ \AA}$  и  $a = 3,94 \text{ \AA}$ ) и имеющие т-ру Кюри (см. *Кюри точка*) соответственно  $320$  и  $380^\circ \text{C}$ . Т. получают спеканием (или сплавлением) двуокиси титана с соответствующими окислами, гидроокисями или карбонатами металлов при т-ре  $1100\text{—}1900^\circ \text{C}$  (метод порошковой металлургии), а также нагреванием до т-ры  $800\text{—}1200^\circ \text{C}$  пихты, полученной совместным осаждением из растворов компонентов в виде гидроокисей, карбонатов или оксалатов. Получившие наибольшее распространение в технике Т. бария и свинца и особенно их твердые растворы получают в виде *монокристаллов*. Т. используют в квантовой электронике, лазерной технике, радиотехнике, гидроакустике, ракетной технике, атомной технологии, приборостроении

и др. Т.-сегнетоэлектрики применяют для изготовления малогабаритных конденсаторов, пьезоэлементов, пироэлектрических приемников лучистой энергии и др.

*Лит.:* Богданов С. В. Сегнетоэлектрики и их применение в технике. М., 1958; Горощенко Я. Г. Химия титана. К., 1970; Смоленский Г. А. [и др.]. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. Л., 1971; Лучинский Г. П. Химия титана. М., 1971; Фесенко Е. Г. Семейство перовскита и сегнетоэлектричество. М., 1972. А. М. Черепанов.

**ТИТАНИРОВАНИЕ** — нанесение на поверхность металлических и неметаллических изделий покрытий из титана или диффузионное насыщение поверхности титаном. Повышает *коррозионную стойкость* изделий из *железоуглеродистых сплавов, латуни, цинка* и др. металлов и сплавов. По отношению к железу титан является катодом и при незначительной пористости покрытия эффективно защищает сталь. Пористость титановых покрытий зависит от предварительной обработки поверхности и условий осаждения. При прочих равных условиях она уменьшается с ростом толщины покрытия. Т. осуществляют термическим испарением, диффузионным насыщением, газопламенным и плазменным напылением, термодиффузионным методом, электролитическим осаждением или плакированием. Термическое испарение титана в вакууме — наиболее часто используемый метод. Этим методом титановые покрытия значительной толщины (десятки и сотни микрометров) наносят на полосовую сталь и изделия различной конфигурации при сравнительно низкой т-ре поверхности ( $\sim 500^\circ \text{C}$ ). Для получения покрытий титан нагревают в вакууме ( $10^{-4}$  —  $10^{-5}$  мм рт. ст.) до т-ры, обеспечивающей интенсивное его испарение ( $\sim 1900^\circ \text{C}$ ), после чего он осаждается на подогретую поверхность в виде однородного кристаллического слоя (см. также *Вакуумные покрытия*). На полированной стали такой слой представляет собой зеркальное *декоративное покрытие*, поверхность которого при небольшой толщине почти полностью повторяет ее рельеф. Термическое испарение титана в

вакууме позволяет осуществлять непрерывное Т. полосовой стали. В агрегатах вакуумной металлзации стальную полосу после предварительной подготовки подают через шлюзовое устройство в вакуумную камеру, где осуществляется электронное испарение титана. Через другое шлюзовое устройство металлизированную полосу выводят из камеры. Скорость нанесения покрытия достигает  $10 \text{ мкм/сек}$ , что дает возможность использовать высокие скорости движения стальной полосы (до  $10 \text{ м/сек}$ ). Прочность сцепления титановых покрытий со сталью  $1-4 \text{ кгс/мм}^2$ . Покрытия малопористы, стойки против коррозии. На стали с титановым покрытием толщиной  $20-30 \text{ мкм}$  нет следов коррозионного разрушения после шестимесячного нахождения в 3%-ном растворе поваренной соли. Термическим испарением в вакууме титан наносят и на неметаллические изделия. Насыщение поверхности стали титаном осуществляется диффузией из титанового порошка или сублимацией титана в вакууме ( $10^{-4}-5 \cdot 10^{-5} \text{ мм рт. ст.}$ ) с последующей диффузией атомов титана в сталь при  $t$ -ре  $900-1000^\circ \text{C}$ . Скорость создания покрытия  $15-50 \text{ мкм/ч}$ . Применение скоростного нагрева позволяет интенсифицировать процесс и получать титановые слои толщиной  $40-150 \text{ мкм}$  за  $5-15 \text{ мин}$  со значительной (до 80%) концентрацией титана на поверхности. Полученная таким способом титанированная сталь обладает значительно большей коррозионной стойкостью, чем углеродистые и нержавеющие стали, и в некоторых средах не уступает в этом отношении титану сплавом. При газопламенном и плазменном напылении используют тепло газового пламени или плазмы: частицы напыляемого материала разогревают до плавления или близкого к этому состояния, после чего струей газа распыляют их на поверхности, получая слой чистого титана или соединений ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{TiN}$ ,  $\text{TiC}$ ,  $\text{TiB}_2$ ,  $\text{TiSi}_2$ ), обладающие достаточной твердостью, жаростойкостью и износостойкостью при высокой  $t$ -ре. Термодиссоци-

пный метод заключается в термическом разложении галогенидов титана и диффузионном насыщении титаном поверхности изделий при  $t$ -ре  $1100-1500^\circ \text{C}$ . Коррозионная стойкость термодиссоцированных титановых покрытий выше, чем гальванических никелевых, кадмиевых и цинковых покрытий большей (в  $5-10$  раз) толщины. Метод Т. электролитическим осаждением из расплавов неорганических солей титана и спиртовых растворов применяют редко, поскольку он малопроизводителен и приводит к образованию хрупких промежуточных слоев. Не получило широкого применения (в основном из-за ухудшения мех. св-в стали и большого расхода титана) и плакирование — совместная прокатка листовой стали и титана при  $t$ -ре  $1000^\circ \text{C}$  в среде инертного газа, в вакууме или с прослойкой из магниевой стружки. Биологическая инертность и высокая коррозионная стойкость титана обуславливают целесообразность Т. жести для консервной тары. Титаном металлизуют поверхность теплообменных аппаратов, чтобы повысить интенсивность теплоотдачи. Сталь с вакуумным титановым покрытием применяют вместо массивного титана и биметаллического материала сталь — титан, полученного плакированием. Титановые покрытия толщиной  $12-38 \text{ мкм}$  наносят в узлах конструкций, чтобы устранить контактную коррозию между титановыми и стальными изделиями.

Лит.: Ройх И. Л., Колтунова Л. Н. Защитные вакуумные покрытия на стали. М., 1971; Шаповалов В. П., Горбунов Н. С. Диффузионное титанирование стали. В кн.: Защитные покрытия на металлах, в. 7. К., 1973; Ройх И. Л. [и др.]. Пористость вакуумных титановых покрытий на стали. «Физика и химия обработанных материалов», 1974, № 5.

И. М. Вискалова, И. Л. Ройх.

**ТИТАНОВЫЙ ПОРОШОК** — мелкие частицы титана различной формы. В пром. масштабах порошок получают преим. гидридокальциевым восстановлением двуокиси титана (или смеси оксидов титана и легирующих элементов) и электролизом расплавов с растворимым титановым анодом, реже — мех. измельчением гидрированного (наводороженного) металла или распылением жидкого титана. Размер частиц и хим. состав порошка зависят от способа получения (табл.).

Порошок, получаемый восстановлением двуокиси титана гидридом кальция, имеет губчатую пористую структуру, высокодисперсен. Используется в основном в качестве *геттеров*. Из-за сильного загрязнения примесями не пригоден для изготовления конструктивных изделий методами порошковой металлургии. Порошок, получаемый электролизом расплавов, отличается низким содержанием примесей (особенно кислорода и азота). Свойства такого порошка можно регулировать в широких пределах, изменяя параметры электролиза. Форма его частиц дендритная (см. *Дендриты*). Электролитический порошок применяют в произ-ве конструктивных деталей различных приборов, пористых элементов для фильтрации агрессивных жидкостей и газов. Его используют также для создания геттеров (распыляемых и нераспыляемых) с высокой сорбционной емкостью, в качестве сырья при произ-ве соединений титана (гидридов, карбидов, нитридов и др.), для изготовления пасадов реакционных колонн (типа колец Рашига), для произ-ва титановых сварочных и наплавочных (легированных карбидами вольфрама, бора) электродов методом горячей *экструзии*. Механически измельченный (гидридный) порошок получают по схеме гидрирование — механическое измельчение — дегидрирование. Форма его частиц осколочная. Качество порошка, полученного по этой схеме, зависит от чисто-

ты сырья. Если гидрируют высококачественный губчатый титан, порошок содержит мало примесей и пригоден для изготовления различных изделий методами порошковой металлургии. Вследствие резкого увеличения удельной поверхности металла при размоле гидрида титана и неизбежного образования на ней окисных пленок содержание газовых примесей в дегидрированном порошке повышается (на 15—30%) по сравнению с исходным титаном. Метод гидрирования используют при получении дешевых порошков из отходов титана. Поверхность порошков, полученных распылением жидкого титана, покрыта плотной пленкой его окислов, препятствующей сцеплению частиц при прессовании. Форма частиц сферическая или каплеобразная. Такие порошки можно обрабатывать только горячим прессованием, что значительно ограничивает область их применения. Изделия из этих порошков изготовляют методами порошковой металлургии.

*Лит.:* Воробьев Б. Я. [и др.]. Изготовление серийных конструктивных деталей из титанового порошка методом металлокерамики. «Цветные металлы», 1970, № 7; Рубцов А. Н., Олесов Ю. Г., Антонова М. М. Гидрирование титановых материалов. К., 1971; Порошковая металлургия титана. М., 1973.

Ю. Г. Олесов.

**ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ** — анализ материалов, основанный на

Размер частиц и химический состав титановых порошков

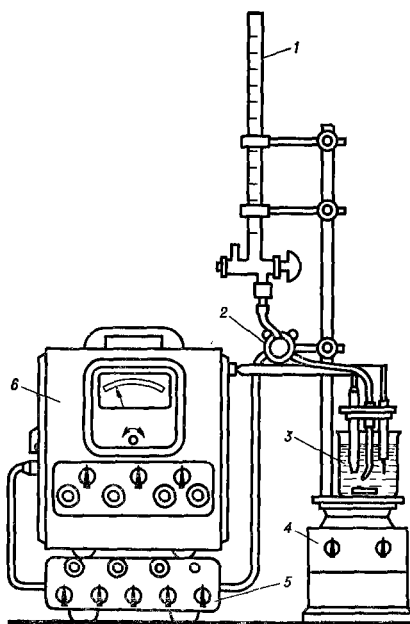
Титановый порошок	Размер частиц, мкм	Содержание элементов, %							
		Ti	Fe	Cl	N	O	C	Si	H
Восстановленный (гидридо-кальциевый)	40 (75%) 40÷100 (25%)	Основа »	0,15— 0,20	0,003— 0,005	0,05— 0,06	0,25— 0,30	0,04— 0,05	0,06— 0,07	0,20— 0,40
Электролитический	180÷630 (100%)	»	0,02— 0,08	0,03— 0,08	0,015— 0,030	0,03— 0,09	0,008— 0,012	0,005— 0,010	0,02— 0,04
	180 (100%)	»	0,02— 0,18	0,05— 0,15	0,02— 0,03	0,05— 0,30	0,01— 0,02	0,01— 0,02	0,03— 0,06
Гидридный (полученный методом гидрирования — дегидрирования губчатого титана марки ТГ-100)	180÷630 (100%)	»	0,07— 0,10	0,05— 0,08	0,03— 0,05	0,06— 0,10	0,015— 0,020	0,01— 0,02	0,06— 0,15
	180 (100%)	»	0,08— 0,12	0,06— 0,10	0,05— 0,07	0,15— 0,30	0,02— 0,03	0,02— 0,03	0,15— 0,25

определении количества реагента, затраченного на взаимодействие с определяемым веществом в процессе титрования — постепенного прибавления измеренного количества реагента (титранта) к раствору этого вещества. Изредка используют обратный процесс — прибавление раствора определяемого вещества к реагенту. В Т. а. применяют только такие реакции, при которых взаимодействие между определяемым веществом и реагентом происходит в определенных стехиометрических отношениях. Наступающий при титровании момент, когда количество прибавленного реагента становится теоретически строго эквивалентным количеству определяемого вещества, наз. точкой эквивалентности. Экспериментально найденную точку эквивалентности наз. конечной точкой титрования. Часто эта точка не совпадает с точкой эквивалентности, соответствующей теоретической точке конца титрования. Т. а. классифицируют по типам титрования (по природе используемых реакций), приемам титрования, способам обнаружения конечной точки титрования и способам определения количества реагента. В зависимости от типов различают Т. а. с использованием титрования кислотно-основного, окислительно-восстановительного, осадительного и комплексиметрического (комплексометрического). Кислотно-основное титрование основывается на реакциях переноса протонов (или электронных пар) от одной реагирующей частицы к другой. К кислотно-основному относятся ацидиметрическое титрование (основание титруют стандартным раствором кислоты) и алкалиметрическое титрование (кислоту титруют стандартным раствором основания). Окислительно-восстановительное титрование сопровождается переходом одного или нескольких электронов от иона-донора или молекулы-донора (восстановителя) к акцептору (окислителю). При осадительном титровании титруемое вещество в процессе взаимодействия с реагентом выделяется из раствора в виде осадка. Комплексиметрическое титрование основано на образовании растворимого

комплекса между ионом металла и комплексообразующим агентом. Частным случаем комплексиметрического является хелатометрическое титрование с образованием растворимого хелата. При хелатометрическом титровании обычно используются реакции ионов металлов с производными аминополикарбоновых кислот. Из производных этих к-т особенно часто применяется этилендиаминтетрауксусная кислота, обычно в виде ее двухнатриевой соли. В зависимости от приемов различают Т. а. с использованием прямого, обратного, косвенного и реверсивного титрования. Прямое титрование состоит в постепенном прибавлении реагента к анализируемому раствору до достижения конечной точки титрования. Обратным наз. титрование непрореагировавшего вещества, прибавленного в избытке к анализируемому раствору в виде стандартного раствора. При косвенном титровании определяемое вещество не взаимодействует с реагентом непосредственно, а определяется косвенно — по стехиометрически протекающей промежуточной реакции его с другим веществом, взаимодействующим с реагентом. В процессе реверсивного титрования известное количество стандартного раствора реагента титруют анализируемым раствором. Реверсивное титрование иногда (напр., при титровании перманганатом калия в кислой среде для определения азотистой к-ты и нитритов) дает более точные результаты, чем прямое. В зависимости от способов обнаружения конечной точки титрования различают Т. а. с использованием визуальных и физико-химических (инструментальных) методов. Визуальные методы основаны на непосредственном наблюдении за ходом реакции по окраске специально введенного индикатора или по др. признаку. Если исследуемый компонент или реагент достаточно интенсивно окрашены, а также при фазовом титровании, когда в точке эквивалентности или вблизи нее изменяется число фаз жидкой системы, нет необходимости прибавлять индикатор. Физико-химические методы позволяют установить конечную точку титрования на основании инструментального измерения физико-хим. параметров титруемых растворов: степени

методов поглощения в пределах выбранной узкой полосы спектра (фотометрическое и турбидиметрическое титрование); светорассеяния (нефелометрическое титрование) или флуоресценции (флуориметрическое титрование); электропроводности (кондуктометрическое или высокочастотное титрование); потенциала индикаторного электрода в паре с подходящим электродом сравнения (потенциометрическое титрование); величины диффузионного тока концентрационно-поляризованного полярографического микроэлектрода в паре с подходящим электродом сравнения (амперометрическое титрование); тока между двумя одинаковыми электродами, на которые подают небольшое напряжение (биамперометрическое титрование); времени перехода потенциала большого концентрационно-поляризованного током постоянной величины электрода в паре с подходящим электродом сравнения (хронопотенциометрическое титрование); радио-

Установка для автоматического титрования, используемая в титриметрическом анализе: 1 — бюретка; 2 — магнитный клапан; 3 — аналитическая ячейка; 4 — магнитная мешалка; 5 — блок управления клапаном; 6 — измерительный блок.



активности (радиометрическое титрование) и температуры (термометрическое титрование). В зависимости от способов определения количества реагента различают Т. а. с использованием титрования объемного (бюреточного), гравиметрического (весового), капельного, по времени (темпометрического) и кулонометрического. Объемное титрование основано на измерении объема стандартного раствора реагента с помощью стеклянных или мех. бюреток. Гравиметрическое титрование сводится к взвешиванию стандартного раствора реагента. Капельное титрование предусматривает счет капель (обычно автоматический) в процессе прибавления реагента. Титрование по времени заключается в прибавлении реагента с постоянной заданной скоростью, что позволяет перейти от измерения объема к измерению времени титрования. При кулонометрическом титровании измеряют силу тока и продолжительность электролиза. Т. а. используют для определения от макроколичества ( $0,05 \div 0,5$  г) до субмикроколичества ( $10$  мкг и менее) вещества. Осн. преимущества Т. а. по сравнению с гравиметрическим анализом: экспрессность, возможность использования различных хим. свойств веществ и автоматизации анализа (рис.). Погрешность Т. а. ( $0,1 - 0,05\%$ ) несколько выше погрешности гравиметрического анализа. Т. а. — один из наиболее широко применяемых методов количественного анализа материалов.

Лит.: Бабко А. К., Пятницкий И. В. Количественный анализ. М., 1968; Крешков А. П. Основы аналитической химии, кн. 2. М., 1970; Кольцов И. М. [и др.]. Объемный анализ, т. 1—3. Пер. с англ. М.—Л., 1950—61.

В. Б. Спижаковский.

**ТОМАСОВСКАЯ СТАЛЬ** [по имени англ. металлурга С. Томаса (S. Thomas)] — сталь, выплаваемая в томасовских конверторах. Используется со второй половины 19 в. Т. с. получают продувкой расплавленного низкокремнистого чугуна с высоким содержанием фосфора воздухом в конверторах с основной футеровкой, в отличие от бессемеровской стали, выплаваемой в конверторах с кислой футеровкой. По сравнению с

мартеновской сталью в Т. с. содержится больше азота (0,010—0,020%), фосфора (0,05—0,06%) и серы, вследствие чего она отличается (при прочих равных условиях) более высокой прочностью, меньшей пластичностью и ударной вязкостью. Повышенное содержание кислорода и неметаллических включений, а также значительное содержание азота способствуют старению Т. с. Для повышения качества стали чугуны продувают воздухом, обогащенным кислородом (до 30—35%), парокислородной смесью и смесью кислород — углекислый газ, а также чистым кислородом с применением защитных сред. Из Т. с. изготавливают фасонные профили, полосу и листы, белую жель и изделия, не подвергающиеся нагрузке на растяжение, листы, не подвергающиеся холодному деформированию, болты, гайки.

Лит.: Конверторные процессы производства стали. М., 1970; Металлургия стали. М., 1973. Н. Я. Ищук.

**ТОМАСОВСКИЙ ЧУГУН** — чугун, переделываемый в сталь в томасовских конверторах; вид передельного чугуна. Используется с 70-х гг. 19 в. Отличается от бессемеровского чугуна и мартеновского чугуна низким содержанием кремния (0,2—0,6%) и высоким содержанием фосфора (1,6—2,2%). Кремний — нежелательная примесь, разъедающая футеровку и днища конверторов, повышающая расход известнякового флюса, продолжительность продувки, количество шлака и потери тепла с ним, а также затрудняющая выгнание фосфора. В связи с этим чугун с повышенным содержанием кремния подвергают предварительному рафинированию, продувая кислородом в ковше и тем самым снижая его содержание. Фосфор дает тепло при окислении и шлаковании. Увеличение или уменьшение его содержания нарушает эти процессы. Марганец (0,5—1,3%) служит десульфуратором, способствующим удалению серы в миксере, и раскислителем, однако повышение его содержания до 1,5—1,8% нецелесообразно. Серу (менее 0,08%) как нежелательную примесь удаляют во время отстаивания чугуна в миксе-

ре и ковше, а также во время продувки. У Т. ч. более низкая (почти на 100° С) т-ра плавления, чем у бессемеровского чугуна, что обусловлено высоким содержанием фосфора. При переделе Т. ч. в конверторе требуется постоянство хим. состава и т-ры (~ 1325° С) заливки в конвертор, что достигается применением мощных миксеров. При более низкой т-ре заливки увеличивается вязкость и следовательно, ухудшается «продуваемость» чугуна. Т. ч. выплавляют в доменных печах из высокофосфористых руд, поставляя в жидком виде или в виде чушек. Хим. состав Т. ч. определен ГОСТом 805—57. Лит.: Павлов М. А. Металлургия чугуна, ч. 2. М., 1949. В. Д. Краля. **ТОМПАК** (нем. Tompak, от малайского tambaga — медь) — медноцинковый сплав; разновидность латуни. В СССР выплавляют Т. марок Л96 (95—97% Cu, примеси — 0,25%, остальное — цинк) и Л90 (88—91% Cu, примеси — 0,25%, остальное — цинк). Т. отличается высокой коррозионной стойкостью во влажной среде, в среде, содержащей примеси сернистых газов и аммиака, а также высокой прочностью и твердостью (табл.). Относится к однофазным альфа-сплавам (см. Альфа-фаза). Структура, величина и форма зерен играют большую роль в процессе обработки сплава. Величина и св-ва зерна зависят от т-ры и продолжительности отжига, степени деформации. Чем выше т-ра отжига, тем быстрее протекает рекристаллизация.

Свойства томпаков

Марка томпака	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$\sigma_B$ , кгс/мм <sup>2</sup>	$\delta$ , %	НВ
Л96	8,85	24	52	40
Л90	8,73	26	44	53

Чем выше степень предшествующей холодной деформации, тем мельче зерно и тем ниже т-ра рекристаллизации. В то же время скорость рекристаллизации в значительной степени зависит от хим. состава сплава. Увеличение содержания цинка снижает т-ру начала рекристаллизации. Примеси железа, никеля и др. элементов снижают скорость рекристал-

лизации. В интервале  $t$ -р 200 ÷ ÷ 700° С под влиянием примесей свинца, сурьмы, висмута и др. элементов Т. становится хрупким, с повышением  $t$ -ры его пластичность вновь резко возрастает. Мышьяк (0,02—0,03%) повышает коррозионную стойкость и предохраняет сплав от обесцинкования. Фосфор (0,05—0,06%) повышает твердость, но резко снижает пластичность. Олово повышает коррозионные и антифрикционные св-ва. Т. выплавляют в индукционных печах, в печах типа АЯКС, ДМК и др. под слоем древесного угля. Сплав разливают при  $t$ -ре 1160—1200° С. Полуфабрикаты из Т. изготовляют в виде лент и полос. Т. отличается красивым золотистым оттенком, легко поддается эмалированию и золочению, что используется при изготовлении знаков отличия, фурнитуры, художественных изделий. Из Т. изготовляют радиаторные и конденсаторные трубки, а также листы и ленты для лакирования поверхности стальных изделий.

Лит.: Сучков Д. И. Медь и ее сплавы. М., 1967; Мальцев М. В. Металлография промышленных цветных металлов и сплавов. М., 1970; Смирягин А. П., Смирягина Н. А., Белова А. В. Промышленные цветные металлы и сплавы. М., 1974. В. В. Казарцев.

**ТОПАЗ** (греч. τόπαζος),  $Al_2 \times \times (F, OH)_2 [SiO_4]$  — минерал класса *силикатов*. Химич. состав (%):  $Al_2O_3$  — 62,0 ÷ 48,2;  $SiO_2$  — 39,0 ÷ ÷ 28,2; F — 13,0 ÷ 20,4;  $H_2O$  — до 3,25. Алюминий замещается трехвалентными железом и хромом, а также магнием, титаном и ванадием (их суммарное количество — менее 1%). В незначительных количествах содержат калий, натрий и кальций. Структура островная, сингония ромбическая, вид симметрии ромбоидально-призматический. Т. образует призматические кристаллы (обычно вытянутые по оси  $c$ ), друзы, радиальные и сферические агрегаты, зерна неправильной формы, тонкозернистые и плотные массы. Известны двухголовые кристаллы. Двойники по (101) встречаются редко. Наблюдаются полисинтетические двойники по (110). На гранях пояса [001] обычна вертикальная штриховка, часты разнообразные фигуры растворения. Спайность по (001) совершенная, по (101) и (011) неясная (см. *Спайность мине-*

*ралов*). Плотность 3,4—3,64 г/см<sup>3</sup>. Твердость 8. Хрупкий. Обычно бесцветный или желтый, винно-желтый, зеленый, голубой, розовый, красноватый, розово-голубой (см. *Цвет минералов*). Иногда окраска в кристалле распределена секторально. При продолжительном действии солнечных лучей обесцвечивается. Блеск стеклянный (см. *Блеск минералов*). Излом раковистый до неровного (см. *Излом минералов*). В толстых пластинках окрашенный минерал плеохроит (см. *Плеохроизм*). Двухосный, положительный;  $2V = 48—68^\circ$ . Показатели преломления:  $n_g = 1,638—1,616$ ;  $n_m = 1,631—1,609$ ;  $n_p = 1,629—1,606$ ;  $n_g — n_p = 0,008—0,011$  (зависят от соотношения F и OH). Т. легко электризуется от трения, сжатия и нагревания; диамагнитен. Некоторые Т. люминесцируют в ультрафиолетовом свете и в катодных лучах. Т. связан с интрузиями кислых пород. Встречается в *пегматитах*, *грейзенах*, вторичных *кварцитах*, гидротермальных жилах. Синтезирован при нагревании смесей: двуокиси кремния, окиси алюминия (или силикатов алюминия), фтористого водорода и воды до  $t$ -ры 500° С; фторосиликата натрия, аморфной окиси алюминия, хлорида олова ( $SnCl_2$ ) и воды при  $t$ -ре 500° С и давлении 4000 кгс/см<sup>2</sup>. Прозрачные и красиво окрашенные Т. используют как драгоценные камни, топазовая порода применяется в качестве *огнеупорного материала*.

Лит.: Лазаренко Е. К. Курс минералогии. М., 1971; Минералы. Справочник, т. 3, в. 1. М., 1972; Дир У. А., Хауи Р. А., Зусман Дж. Пороодообразующие минералы, т. 4. Пер. с англ. М., 1966. Д. К. Возняк.

**ТОРИЙ** (Thorium; по имени древнескандинавского бога-громовержца Тора), Th — радиоактивный хим. элемент III группы *периодической системы элементов*; ат. н. 90, ат. м. 232,0381; относится к *актиноидам*. Светло-серый металл. В соединениях проявляет степень окисления преим. +4, а также +2 и +3. Природный Т. состоит практически из изотопа <sup>232</sup>Th с периодом полураспада 1,39 ×

$\times 10^{10}$  лет. Известно 13 изотопов Т. с массовыми числами 223—235. Т. открыл (1828) швед. химик Й. Я. Берцелиус в минерале торите  $\text{ThSiO}_4$ . Содержание в земной коре  $8 \cdot 10^{-4}\%$ . Т. обнаружен более чем в 120 минералах, из к-рых монацит служит главным источником его получения. Т. — полиморфный металл. Низкотемпературная альфа-модификация тория, имеющая гранецентрированную кубическую решетку с периодом  $a = 5,086 \text{ \AA}$  (т-ра  $25^\circ \text{C}$ ), превращается при т-ре  $1360^\circ \text{C}$  в бета-модификацию с объемноцентрированной кубической решеткой и периодом  $a = 4,11 \text{ \AA}$  (т-ра  $1450^\circ \text{C}$ ). Плотность (т-ра  $25^\circ \text{C}$ )  $11,72 \text{ г/см}^3$ ;  $t_{\text{пл}} 1750^\circ \text{C}$ . *Теплоемкость* (температура  $27^\circ \text{C}$ )  $6,54 \text{ ккал/моль} \cdot \text{град}$ ; *коэфф. теплопроводности* (т-ра  $110^\circ \text{C}$ )  $0,090 \text{ кал/см} \cdot \text{сек} \cdot \text{град}$ ; ср. коэфф. линейного расширения  $11,55 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$  в интервале т-р  $30\text{—}200^\circ \text{C}$ ; удельное электрическое сопротивление (т-ра  $20^\circ \text{C}$ )  $13 \text{ мком} \cdot \text{см}$ . При т-ре ниже  $1,3\text{—}1,4 \text{ К}$  металл становится сверхпроводником. Работа выхода электронов  $3,51 \text{ эв}$ . *Магнитная восприимчивость*  $0,54 \cdot 10^{-6} \text{ э.м.е./г}$  (т-ра  $20^\circ \text{C}$ ). При комнатной т-ре модуль нормальной упругости  $7000 \text{ кгс/мм}^2$ , модуль сдвига  $2800 \text{ кгс/мм}^2$ ; коэфф. Пуассона 0,27. Наиболее чистый йодидный Т. малопрочен и пластичен при комнатной т-ре. В деформированном и отожженном при т-ре  $650^\circ \text{C}$  состоянии его предел прочности на растяжение  $12,2 \text{ кгс/мм}^2$ ; относительное удлинение 36%; относительное сужение 62%;  $HV = 45$ . Менее чистый спеченный из электролитического порошка Т., деформированный и затем отожженный, имеет предел прочности на растяжение  $16,6 \text{ кгс/мм}^2$ ; предел текучести  $8,0 \text{ кгс/мм}^2$ ; относительное удлинение 35%;  $HV = 53,0$ . Растворение углерода в Т. существенно повышает его прочность. Вследствие малой растворимости кислорода и азота в Т. их примеси почти не влияют на его мех. св-ва. Йодидный Т. не переходит в хрупкое состояние. При содержании 0,05% С переход в хрупкое состояние наблюдается ниже т-ры  $0^\circ \text{C}$ . Т. в порошкообразном состо-

янии пирофореен на воздухе и в кислород. Компактный металл реагирует с кислородом медленно при т-ре  $250^\circ \text{C}$  и быстро при т-ре  $450^\circ \text{C}$ . Т. образует нитрид  $\text{Th}_2\text{N}_3$  и гидрид  $\text{ThH}_2$ . Т. не корродирует в дистиллированной воде до т-ры  $100^\circ \text{C}$ , устойчив в расплавленных щелочных металлах, не содержащих кислород. Металлический Т., его сплавы с ураном или плутонием (до 10—15%) обладают большой стабильностью размеров при облучении нейтронами. Нейтронное облучение упрочняет металл. Т. извлекают из обогащенных монацитовых руд, обрабатывая их концентрированной серной к-той или крепким раствором едкого натра при т-ре  $140\text{—}200^\circ \text{C}$ . Полученные растворимые соединения Т. отделяют селективным растворением и осаждением либо экстракцией органическими растворителями. Конечным продуктом хим. переработки руды является окись Т. или его галогениды. Т. в виде порошка чистой  $99,6\text{—}99,8\%$  получают кальциотермическим восстановлением окиси Т. в присутствии хлористого кальция (т-ра  $1100\text{—}1200^\circ \text{C}$ ). Губчатый Т. получают восстановлением  $\text{ThF}_4$  кальцием с добавкой  $\text{ZnCl}_2$ . Восстановление до металла осуществляют также электролизом  $\text{ThF}_4$  или  $\text{KThF}_5$  в расплаве хлоридов щелочных металлов при т-ре  $750\text{—}800^\circ \text{C}$ , что дает возможность получить порошок Т. чистой более 99,9%. Очень чистый металлический Т. получают йодидным рафинированием. Высокая т-ра плавления и хим. активность Т. затрудняют его плавку и литье. Плавят Т. в дуговых печах с медным охлаждаемым водой тиглем-кристаллизатором в вакууме или среде инертного газа. Выплавленный в дуговой печи йодидный Т. можно прокатывать в холодном состоянии со степенью обжатия до 99% без промежуточных отжига и растрескивания. Прутки и трубы из ториевых слитков изготавливают горячим прессованием. Металлический Т. обладает низкими антифрикционными св-вами и склонен к налипанию на рабочие поверхности инструмента. *Рекристаллизационный отжиг* после холодного деформирования осуществляют при т-ре  $650\text{—}750^\circ \text{C}$  (1 ч) для кальциотермического металла и при т-ре  $600\text{—}700^\circ \text{C}$  для



иодидного. Плакируют Т. алюминием или цирконием в процессе прессования или прокатки (см. *Плакирование*). При работе с Т. необходимо соблюдение правил безопасности, предусмотренных для радиоактивных и пирофорных веществ. Т. применяют для легирования магниевых сплавов, для увеличения их прочности при повышенных т-рах, как присадочный материал при сварке молибдена с целью повышения пластичности шва. При изготовлении электровакуумных приборов используют торированный вольфрам (1—2% ThO<sub>2</sub>). Окись Т. или ее смесь с окислами др. металлов применяют в качестве катализаторов окисления, гидрогенизации и крекинга. Из ThO<sub>2</sub> изготовляют тигли, стойкие в расплавах химически активных металлов, и высокотемпературные керамические нагреватели (95% ThO<sub>2</sub> + 5% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> или La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 85% ThO<sub>2</sub> + 15% CeO<sub>2</sub>). Перспективно применение Т. в качестве *ядерного горючего*.

Лит.: Торий. М., 1962; Займовский А. С., Калашников В. В., Голловин П. С. Тепловыделяющие элементы атомных реакторов. М., 1966; Сноров Д. М. [и др.]. Реакторное материаловедение. М., 1968; Сиборг Г., Кац Дж. Химия актинидных элементов. Пер. с англ. М., 1960; Справочник по редким металлам. Пер. с англ. М., 1965; Smith J. F. [и др.]. Thorium: preparation and properties. Ames, 1975.

**ТОРИЯ СПЛАВЫ** — сплавы на основе тория. К Т. с. относятся сплавы тория с ураном или плутонием. Сплавы торий — уран представляют собой смесь *твердых растворов* урана в тории и тория в уране: растворимость урана в тории при т-ре до

1050° С — менее 0,15 ат.%. Макс. растворимость ~ 2,5% при т-ре 1350° С в бета-тории. Если содержание урана увеличивается, прочностные св-ва отожженных сплавов, особенно в области до 5% (табл.), заметно повышаются.

При большем содержании урана предел *текучести*, предел *прочности* и *твердость* (HV) увеличиваются почти линейно, составлены в сплав с 50% U соответственно 27, 47 и 145 кгс/мм<sup>2</sup> с относительным удлинением ~ 12 и относительным сужением ~ 25%. Вследствие двухфазного состояния сопротивление *ползучести* сплавов торий — уран при т-ре 700° С понижается с увеличением содержания урана: для сплавов с 5; 10 и 20% U напряжение для скорости ползучести 0,01% в час составляет соответственно 1,2; 0,77 и 0,34 кгс/мм<sup>2</sup>. Сплавы торий — уран, облученные до высоких степеней выгорания, хорошо сопротивляются высокотемпературному распуханию. Так, у литых образцов с 10; 15; 20; 25 и 31% U, облученных до выгорания 10 ат.% при макс. т-ре 750° С, распухание составляет в среднем менее 6% на 1 ат.% выгорания. Плутоний хорошо растворяется в альфа- и бета-тории: его предельная растворимость в альфа-тории при т-ре 610° С достигает 33 ат.% и уменьшается до 20 ат.% при т-ре ниже 300° С. Это позволит создавать однофазные сплавы со значительным содержанием плутония, отличающиеся хорошей обрабатываемостью. Сплав торий — плутоний (10%) заметно упрочняется вследствие образования твердого раствора и обладает хорошей *радиационной стойкостью*. Размерной стабильностью характеризуется сплав торий — плутоний (15%) после выгорания плутоний (3,5%) при т-ре 500° С. Среди нерадиоактивных легирующих компонентов сплавов тория наибольший интерес представляет цирконий. Высокотемпературные бета-модификации обоих металлов образуют непрерывный ряд твердых растворов, в то время как растворимость тория в альфа-цирконии ~ 1 ат.%, а цирконий в альфа-тории ~ 10—15 ат.%, что позволит

Свойства тория сплавов

Содержание урана в сплаве, %	Сплавы на основе йодидного тория (при температуре 20° С)		Сплавы на основе обычного тория (при температуре 500° С)	
	$\sigma_{0,2}$ , кгс/мм <sup>2</sup>	$\sigma_B$ , кгс/мм <sup>2</sup>	$\sigma_{0,2}$ , кгс/мм <sup>2</sup>	$\sigma_B$ , кгс/мм <sup>2</sup>
0	10,5	15,4	5,6	7,7
1	11,2	17,5	8,4	9,8
3	16,1	22,4	9,8	11,9
5	18,2	24,6	10,5	12,6
7	18,9	25,3	11,2	12,6

значительно изменять св-ва сплавов торий — цирконий (*закалкой и отпуском*). Альфа-торий образует при высокой т-ре непрерывный ряд твердых растворов с монокарбидом тория ThC, при низких т-рах растворимость углерода в альфа-тории  $\sim 5$  ат.%. Внедряясь в октаэдрические поры кристаллической решетки альфа-тория, атомы углерода сильно увеличивают ее параметр, прочность ( $\sigma_B$  и  $\sigma_{0,2}$ ) и снижают относительное сужение. Азот и кислород не оказывают такого действия, поскольку их растворимость в тории незначительна (0,8 ат.% N при т-ре  $850^\circ\text{C}$ ; 0,9 ат.% O при т-ре  $1415^\circ\text{C}$ ). Монокарбид тория ThC образует с монокарбидом урана UC непрерывный ряд твердых растворов, к-рые можно рассматривать как однофазное перспективное тугоплавкое *ядерное горючее* с любым соотношением тория и урана при 50 ат.% C (аналогичны св-ва твердых растворов ThO<sub>2</sub> — UO<sub>2</sub>). Из-за большого размера атома (диаметр при  $z = 12$  составляет 3,596 Å) торий образует также широкие или непрерывные области твердых растворов только со скандием, иттрием, лантаном и лантаноидами (за исключением европия и иттербия). Изучение Т. с. связано гл. обр. со способностью ядра атома основного природного изотопа тория  $^{232}\text{Th}$  превращаться при поглощении теплового нейтрона и последующем двукратном бета-излучении в изотоп урана  $^{233}\text{U}$ , склонный к делению и выделению ядерной энергии в процессе поглощения тепловых и быстрых нейтронов. Поэтому сплавы с низким содержанием урана или плутония пригодны для ядерных реакторов на тепловых нейтронах, сохраняющих реактивность при выгорании горючего. Если содержание урана или плутония высоко, сплавы тория пригодны для быстрых реакторов-размножителей.

Лит.: Торий, М., 1962; Бадаева Т. А. Строение сплавов тория, М., 1968; Скорова Д. М. [и др.]. Реакторное материаловедение. М., 1968. О. С. Иванов.

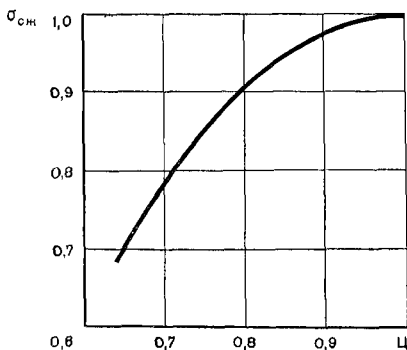
**ТОРКРЕТБЕТОН** [от лат. (tec)tor(ium) con)cret(um) — уплотненная штукатурка] — бетон, получаемый набрызгиванием (торкретированием)

сжатым воздухом цементно-песчаной смеси на прочное основание с затворением водой или водным раствором добавки перед вылетом смеси из сопла. Используется с начала 20 в. Если набрызгиваемая смесь содержит дополнительно щебень или гравий крупн. 8—40 мм, материал наз. *набрызгбетон*ом. В комплект оборудования для торкретирования входят: компрессор, цемент-пушка, бак для воды, гибкие напорные рукава, сопло. Т. может быть получен на основе цемента любых разновидностей. Заполнителями служат природные и дробленые пески, соответствующие требованиям ГОСТа на пески для приготовления обычных бетонов. Иногда применяют нестандартные и легкие пески. Для придания Т. особых св-в используют *добавки*, напр. хлорное железо ( $\text{FeCl}_3$ ), алюминат натрия ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O}$ ) и азотнокислый кальций [ $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ], повышающие водонепроницаемость материала, а также хлористый кальций ( $\text{CaCl}_2$ ), фтористый натрий ( $\text{NaF}$ ) и др., ускоряющие нарастание прочности. Сохранение цемента в Т. принимают, как правило, исходя из условия заполнения цементным тестом межзеренных пустот в уплотненном заполнителе с коэфф. раздвижки более единицы. Соотношение между цементом и песком — от 1:1,5 до 1:4. Нанесение Т. заключается в следующем. Цементно-песчаную смесь, приготовленную в растворе или бетономешалке, пропускают через сито с ячейками  $8 \times 8$  мм и загружают в цемент-пушку, из к-рой сжатым воздухом она перемещается по шлангу к соплу, где затворяется водой или водным раствором добавки. Из сопла, снабженного сужающимся насадком, смесь вылетает с большой скоростью в виде струи, соударяется с основанием и уплотняется, образуя на нем прочный слой Т. Воду затворения подают в сопло под давлением по отдельному гибкому шлангу. Торкретирование всегда сопровождается потерями, связанными с отражением частиц от покрываемой поверхности («отскоком»), причем отражаются в основном частицы заполнителя. Это обстоятельство учитывают при расчете состава исходной цементно-песчаной смеси, увеличивая в ней относительное содержание песка по

сравнению с Т. Структура Т. характеризуется большим количеством замкнутых, не сообщающихся между собой пор, заполненных воздухом, а также слабо выраженной анизотропностью в направлениях вдоль струи и перпендикулярно к ней. Осн. физ.-мех. показателями Т., имеющими практическое значение, являются прочность на сжатие, прочность на растяжение при изгибе, водонепроницаемость, сцепление с основанием и морозостойкость. Прочность Т. увеличивается с увеличением расхода цемента (рис.) и модуля крупности заполнителя. При рациональных технологических параметрах Т. по сравнению с обычным бетоном того же состава обладает значительно более высокими показателями водонепроницаемости, морозостойкости и прочности сцепления с основанием. Эти преимущества позволяют применять его в качестве материала для внутренних и наружных гидроизоляционных покрытий резервуаров и емкостных сооружений, для ремонта и укрепления железобетонных конструкций и т. д. Кроме того, Т. применяют для облицовки русел каналов, откосов плотин, изготовления армоцементных конструкций, при замоноличивании стыков сборных и монолитных железобетонных конструкций, крепления горных выработок, при изготовлении перегородок для пром. и жилых зданий, при отделочных и теплоизоляционных работах.

*Лит.:* Агрызков Н. А. Торкретные работы на строительстве гидроэлектро-

Зависимость относительной прочности торкретбетона на сжатие от относительного расхода цемента на 1 м<sup>3</sup> торкретбетона (в диапазоне расхода цемента 350—550 кг/м<sup>3</sup>).



станций. М.— Л., 1953; Торкретбетон и применение его в тонкостенных изделиях. М., 1962; Дюженко М. Г. [и др.]. Проектирование составов цементно-песчаной смеси для производства торкретных работ. «Гидротехническое строительство», 1966, № 8. В. И. Шаврин.

## ТРАВЯЛЬНАЯ ХРУПКОСТЬ

хрупкость металлов, подвергнутых травлению в жидких или газообразных средах. Связана с проникновением в металл атомов, выделяющихся при травлении, и взаимодействием их с дефектами структуры или атомами примесей. Т. х. сталей, обработанных в водных растворах к-т, окисляющее действие к-рых обусловлено ионами водорода, представляет собой частный случай водородной хрупкости, поскольку при этом на поверхности металла всегда выделяются ионы водорода. Водород, выделяющийся при травлении, проникает во внутренние объемы и скапливается в различных дефектах и несплошностях, вследствие чего металл плохо деформируется и разрушается при напряжениях, значительно меньших исходных. В процессе деформирования водород, содержащийся в металле, может хемосорбироваться на свежесформированных ювенильных поверхностях в зонах предразрушения, что снижает поверхностную энергию, а следовательно, облегчает деформирование и разрушение металла. При хемосорбции водорода изменяются и перераспределяются силы связей поверхностных атомов металла, увеличивается параметр решетки; поэтому хемосорбированный в вершине трещины водород облегчает перестройку и разрыв межатомных связей металла при условии, что в процессе развития трещины водород, сегрегированный в коллекторах, попадает в зону предразрушения и участвует в подготовке самого разрушения. Обычно Т. х. устраняют обезводороживающим отжигом при т-ре 100—150° С в течение 1—2 ч. Для предотвращения Т. х. металл травят, используя при этом ингибиторы наводороживания (спец. вещества, препятствующие проникновению водорода в металл). Особое место занимает Т. х., связанная с выделением аммиака, напр. при травлении латуни азотной к-той. Такую хрупкость

устраняют, изменяя режимы травления: т-ру, длительность, концентрацию кислоты и т. п.

*Лит.:* Никольский И. В. Наводороживание стали при кислотном травлении. М., 1968; Карпелко Г. В. [и др.]. К вопросу о механизме водородной хрупкости. «Физико-химическая механика материалов», 1973, т. 9, № 4; Ажогин Ф. Ф. Коррозионное растрескивание и защита высокопрочных сталей. М., 1974.

В. И. Ткачев.

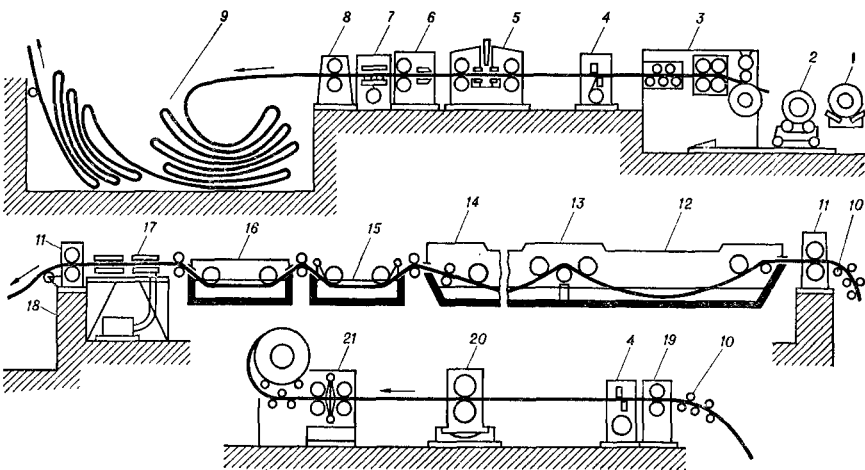
**ТРАВЛЕНИЕ** — химическая и электрохимическая обработка поверхности твердых материалов. Используется для удаления загрязнений, окислов (в частности, ржавчины), окалин, для выявления структуры материала (металла, минерала) или придания поверхности желаемой микрогеометрии, для снятия нарушенного мех. обработкой поверхностного слоя и получения структурно и химически однородной поверхности при производстве полупроводниковых материалов, для придания матового вида стеклу и др. Часто применяется перед нанесением защитных покрытий, эмалированием, лужением и пайкой. Химическое Т. стали, меди, цинка и магния осуществляют в водных растворах серной, соляной или азотной кислоты; стекла — в плавиковой кислоте; алюминия — в водных растворах едких щелочей; нержавеющей и жаростойких сталей, титана — в щелочных расплавах. Из-за неоднородности поверхности (наличия пор, трещин и т. п.) химическое Т. металлов сопровождается действием гальванических микроэлементов. Электрохимическое Т. проводят в тех же средах, а также в растворах солей с применением катодного, анодного или переменного тока. При Т. на поверхности происходят: хим. взаимодействие окисной пленки или материала основы с раствором или расплавом; электрохим. растворение металла (на анодных участках микроэлементов или при анодном травлении); электрохим. выделение водорода (на катодных участках микроэлементов или при катодном травлении); электрохим. выделение кислорода (при анодном травлении). Хим. очистке поверхности способствуют: разрыхление и отрыв окалин под мех. воздействием

пузырьков водорода при окислении; растворение металла под слоем окалин; восстановление водородом вышних (напр., на углеродистой стали) или окисление кислородом нижних (напр., на нержавеющей стали) окислов в окалине с переводом их в более растворимые соединения. Часть выделяющегося при Т. водорода диффундирует (см. *Диффузия*) в металл (наводороживание), вызывая водородную хрупкость (особенно в стали) и образование травильных пузырей. Для уменьшения наводороживания, потерь металла и неоднородности поверхности (вследствие его растравливания на анодных участках микроэлементов) в растворы для кислотного Т. вводят замедлители (ингибиторы) процесса. При катодном Т. наводороживание значительно меньше, чем в результате действия микроэлементов. Анодное Т. позволяет равномерно растравить поверхность, придав ей определенную шероховатость, что улучшает сцепление при последующем нанесении покрытий. Перед кислотным Т. поверхность, как правило, обезжиривают. Состав травильного раствора и режим обработки определяются природой материала, св-вами поверхностного слоя и требованиями к нему. Так, для удаления окалин с подвергающейся холодной прокатке стальной горячекатаной полосы применяют 20—22%-ный раствор серной кислоты при т-ре 80—90° С или 18—20%-ный раствор соляной кислоты при т-ре 60° С. Т. нержавеющей стали проводят в 8—10%-ном растворе азотной кислоты с добавкой 2—5% плавиковой, щелочную обработку этой стали — в расплаве 70—80% каустической соды и 30—20% селитры при т-ре 450—550° С, электрохимическую обработку — в солевых растворах или расплавах при плотности тока  $5 \div 25$  а/дм<sup>2</sup>. Алюминиевые сплавы травят в 5—10%-ном растворе едкого натра. Травильные растворы используют до накопления в них определенного количества продукта обработки (напр., сернокислого или солянокислого железа) или непрерывно регенерируют и обновляют их. После обработки изделия тщательно промывают, иногда с предварительной нейтрализацией, стремясь полностью удалить с их поверхности остатки кислоты. Т.

обустройства погружением изделий в раствор (расплав) или обработкой их струями раствора в установках периодического или непрерывного действия. Струйное Т. более эффективно вследствие мех. воздействия струй и лучшего обмена раствора на поверхности изделия. В процессе периодического Т. изделия на подвесках или в корзинах погружают в травильные ванны; для ускорения процесса осуществляют циркуляцию или перемешивание раствора либо перемещение (покачивание, встряхивание) изделий. Травильные установки непрерывного действия (рис.) применяют в основном для обработки проволоки и полосового проката. Для обработки горячекатаной тонкой стальной полосы используют травильные агрегаты горизонтального

типа с протягиванием полосы через несколько (до пяти) ванн с раствором серной или соляной кислоты либо травильные агрегаты вертикального (башенного) типа со струйной подачей соляной кислоты на вертикально движущуюся полосу. Скорость движения полосы до 25—300 м/мин, продолжительность обработки 30—60 сек. Толстолистовой прокат обрабатывают в непрерывно действующих установках струйного Т. со скоростью истечения струи до 30 м/сек. Электрохим. Т. осуществляют в основном погружением изделий в травильный раствор, струйное электрохим. Т. применяют при обработке полупроводников. Перспективы: Т. стали в растворах фосфорной кислоты, при к-ром легче отмывать, а при последующем *фосфатировании* поверхности под лакокрасочное покрытие совсем не нужно отмывать поверхность от остатков травильного раствора; Т. в щелочном расплаве с восстановлением окислы гидридом натрия; газовое Т. воздействием газообразных реагентов при высокой т-ре с образованием летучих продуктов реакции (удаление окислы со стали хлористым водородом, обработка германия и кремния галогенами); Т. с интенсификацией процесса наложением ультразвука. Различают также размерные Т. (глубокая обработка, хим. фрезерование) — для

Установка непрерывного действия для травления горячекатаной стальной полосы в серной кислоте: 1 — конвейер подачи рулонов; 2 — тележка подготовки и подачи рулонов в разматыватель; 3 — разматыватель, окатиномателем и правильная машина; 4 — ножницы с нижним резом; 5 — стыковарочная машина; 6 — графосниматель; 7 — сшивная машина; 8 — тянущие ролики; 9 — петлевая яма № 1; 10 — приводные правильные ролики; 11 — тянущие и подающие ролики; 12 — травильная ванна № 1; 13 — травильная ванна № 2; 14 — выходной торец травильной ванны № 2 с отжимными роликами; 15 — ванна холодной промывки; 16 — ванна горячей промывки; 17 — установка для сушки полосы; 18 — петлевая яма № 2; 19 — тянущие ролики; 20 — дисковые ножницы с кромокорошителем; 21 — промасливающее устройство и металка роликового типа.



изменения конфигурации тела хим. растворением (при изготовлении цинковых типографских клише, обработке изделий из алюминиевых сплавов, обработке полупроводников и др.); Т. шлифов в металло- и петрографии — как способ выявления структуры тела, основанный на различии в виде или скорости хим. реакций, происходящих на различных элементах структуры. См. также *Травильная структура*.

Лит.: Ледков В. Г. Непрерывные травильные линии. М., 1961; Жетвин Н. П., Раховская Ф. С., Ушаков В. И. Удаление окислы с поверхности металла. М., 1964; Лайнер В. И. Современная гальванотехника. М., 1967; Гуренко В. Д., Файнштейн В. М. Травление полос и листов в соляной кислоте. М., 1971; Бартл Д., Мудрох О. Технология химической и электрохимической обработки поверхностей металлов. Пер. с чеш. М., 1961.

Д. С. Надеждин.

**ТРАНСКРИСТАЛЛИЗАЦИЯ** (от лат. trans — через) — кристаллизация, сопровождающаяся прорастанием столбчатых кристаллов через объем затвердевающего расплава. Впервые описана (1879) рус. металлургом Д. К. Черновым. Способствует образованию *столбчатой структуры* (столбчатой зоны, или зоны Т.). Зона Т. расположена за корковой зоной — зоной мелких беспорядочно ориентированных кристаллов, образовавшихся у стенки литейной формы. В процессе разрастания этих кристаллов в Т. участвуют лишь те из них, к-рые благоприятно ориентированы по отношению к направлению отвода тепла. В таких кристаллах направления преимущественного (дендритного) роста (кристаллографические направления  $\langle 100 \rangle$  для гранецентрированных и объемноцентрированных кубических структур и  $\langle 1010 \rangle$  для гексагональной плотной упаковки) перпендикулярны к стенкам литейной формы. Вследствие такого конкурентного роста толщина столбчатых кристаллов обычно в 5—10 раз больше размеров кристаллов корковой зоны. Т. происходит, если в затвердевающем расплаве не наблюдается значительного переохлаждения (как концентрационного, возникающего при кристаллизации расплава с растворимой примесью,

так и термического). Если расплав заметно переохлаждается, в нем образуются и свободно растут беспорядочно ориентированные кристаллы, образующие зону равноосных кристаллов, препятствующих транскристаллизации. В связи с этим степень развития Т. зависит от количества и типа растворимых примесей, кристаллообразующей активности твердых частиц, содержащихся в веществе или специально вводимых в него, т-ры перегрева расплава, влияющей на дезактивацию примесей и концентрацииное переохлаждение, скорости отвода тепла через стенки литейной формы, объема расплава, геометрии литейной формы, конвекции в жидкой фазе, тепловых потерь излучением в процессе затвердевания и др. В очень чистых однокомпонентных веществах при большом перегреве расплава и хорошем отводе тепла через литейную форму практически весь закристаллизованный объем состоит из столбчатых кристаллов (полная Т.). У литого металла или сплава с транскристаллитной структурой плотность максимальна. Форма границы раздела между столбчатыми кристаллами и жидкой фазой (гладкая, ячеистая или дендритная) влияет на распределение легирующих элементов и неметаллических включений в зоне транскристаллизации. Неметаллические включения располагаются преим. по границам столбчатых кристаллов и на стыке столбчатых зон, растущих от противоположных стенок литейной формы, что ухудшает мех. св-ва, вследствие чего при прокатке или ковке малопластичных металлов и сплавов с сильно развитой зоной Т. могут появиться глубокие и длинные трещины (особенно опасно наличие легкоплавких примесей). Т. чаще всего нежелательна, и ее устраняют различными способами, напр. модифицированием. Однако для получения текстурованных литых материалов (напр., магнитных материалов) стремятся получить развитую зону транскристаллизации.

Лит.: Бочвар А. А. Металловедение. М., 1956; Физическое металлостроение, в. 2. Пер. с англ. М., 1968; Металлография железа, т. 3. Пер. с англ. М., 1972.

Г. А. Алфимцев.

**ТРАНСФОРМАТОРНАЯ СТАЛЬ** (от лат. transformo — превращаю) —

сталь с высокой магнитной проницаемостью и незначительными потерями на гистерезис и вихревые токи; вид *электротехнической стали*. Используется с начала 20 в. Применяется для изготовления сердечников трансформаторов и магнитопроводов электр. машин с небольшим числом оборотов. Содержит 2,8—4,8% Si и незначительное количество примесей; представляет собой *магнитно-мягкий материал*. Различают Т. с. горяче- и холоднокатаную. Сталь горячекатаная (2,8—4,8% Si) после *отжига* обладает изотропными (см. *Изотропия*) магнитными св-вами. Холоднокатаная сталь (2,80—3,25% Si) после отжига при т-ре 1100—1150° С характеризуется преимущественной ориентацией — ребровой текстурой (110) [001]. Содержит  $\approx 0,002-0,004\%$  С, 0,002% S, 0,07—0,09% Mn, 0,001—0,002% N<sub>2</sub>, 0,03% Cr, 0,006% P, 0,06% Ni, 0,1% Cu и 0,01% Al. Отличается от горячекатаной значительной *анизотропией* магнитных св-в, имеет большую (в шесть раз) магнитную проницаемость (40 000—70 000 *гс/э*) вдоль направления прокатки и меньшие (в два раза) удельные потери электромагнитной энергии, превращаемой в тепло, к-рые в листах толщиной 0,35 и 0,50 мм составляют соответственно 0,90—1,10 и 1,50—2,00 *вт/кг*. Высокая магнитная проницаемость и низкие удельные потери холоднокатаной Т. с. с ребровой текстурой снижают затраты электр. энергии в трансформаторах и электр. машинах на 30—50% по сравнению с горячекатаной сталью. Так, при замене горячекатаной стали холоднокатаной с ребровой текстурой в трансформаторе мощностью 30 *Мва* потери холостого хода снижаются на 40%, ток холостого хода — на 60%, эксплуатационный шум — на 10%; масса трансформатора уменьшается на 15%. Сталь с ребровой текстурой целесообразно также применять для изготовления витых магнитопроводов малых трансформаторов (мощностью от 0,05 до 5,0 *Ква*) из-за значительного уменьшения объема сердечника и обмотки при той же мощности. Т. с. выплавляют в конверторах, мартиновских и электродуговых печах с основной футеровкой. Поставляют в виде ленты и листа. При получении холоднокатаной текстурованной ста-

ли выплавленный металл разливают в слитки или слябы массой 3—15 т, затем осуществляют горячую рулонную прокатку на полосы толщиной 2,4—2,6 мм, холодную рулонную прокатку горячекатаных полос за два-три пропуска с промежуточным обезуглероживающим отжигом при т-ре 800—850° С и конечный высокотемпературный отжиг при т-ре 1100—1150° С в среде защитного газа или в вакууме. Марки тонколистовой трансформаторной стали, определяемые электромагнитными св-вами и содержанием кремния, приведены в ГОСТе 802—58.

Лит.: Дубров Н. Ф., Лапки Н. И. Электротехнические стали. М., 1963; Чуйко Н. М. и др. Трансформаторная сталь. М., 1970. Н. Ф. Дубров.

**ТРАСС** (нем. Trass, от итал. terrazzo — балкон, настил) — вулканический *туф*, более или менее уплотненная порода, богатая аморфной кремнекислотой. Хим. и минер. составы Т. изменяются в зависимости от особенностей и состава магмы. Чаще всего это пирокластические продукты кислых и средних магм. Окраска светлая зеленоватых, голубоватых и желтых оттенков. Строение пористое, напоминающее пемзовый туф. Входит в группу *пуццоланов*, объединяющих рыхлые и сцементированные пирокластические продукты вулканических извержений. Тонкоразмолотый Т. обладает св-вом затвердевать под водой в смеси с гашеной известью при добавлении к цементу. В связи с этим Т. применяют в качестве гидравлической *добавки* при производстве *вязущих материалов*, идущих на строительство подводных сооружений.

Лит.: Левинсон-Лессинг Ф. Ю., Струве Э. А. Петрографический словарь. М., 1963. Л. Г. Данилович.

**ТРАХИТ** (от греч. τραχὺς — шероховатый) — эффузивная горная порода, состоящая из *щелочных полевых шпатов*, небольшого количества *плагиоклаза* и цветных минералов (*биотита*, *авгита*). Эффузивный аналог *сиенитов*. Т. — светлоокрашенная порода, отличающаяся слегка пористой поверхностью, на к-рой обычно отчетливо видны *вкрапленники* полевого шпата или цветного минерала.

Осп. масса Т. состоит из стекла и микролитов полевого шпата, к-рые обтекают вкрапленники (трахитовая структура). Менее типична для Т. сферолитовая или фельзитовая структура. По хим. составу различают Т. щелочные и щелочноземельные, по минер. составу — роговообманковые, биотитовые и пироксеновые; среди щелочных Т. выделяют эгириновые, рибекитовые и арфведсонитовые разновидности. Бескарваревые щелочноземельные Т. через трахитобазальты и трахитандезиты связаны с *базальтами* и *андезитами*. Т. — неизменные спутники базальтов; встречаются в океанических областях и на континентах в регионах тектонической активизации. Некоторые Т. применяют в качестве *кислотостойкого материала*, рыхлые туфы (трассы, сопровождающие щелочные Т.) служат *добавкой* к гидравлическому цементу.

Лит.: Лучицкий В. И. Петрография, т. 2. М.—Л., 1949; Заварицкий А. Н. Изверженные горные породы. М., 1961. Н. Д. Царевский.

**ТРЕМОЛИТ** [от назв. долины Тремола (Tremola) в Альпах],  $\text{Ca}_2\text{Mg}_5(\text{OH})_2[\text{Si}_8\text{O}_{22}]$  — минерал класса *силикатов*. Разности: *тремолит-асбест* — волокнистые выделения; *нефрит* (тремолитовый) — плотный агрегат скрытокристаллического строения. Хим. состав (%):  $\text{SiO}_2$  —  $55 \div 59$ ;  $\text{MgO}$  —  $22 \div 25$ ;  $\text{CaO}$  —  $12 \div 13$ ;  $\text{H}_2\text{O}$  —  $1,5 \div 2,5$ . Примеси: алюминий, железо, натрий и калий. При содержании окиси железа более 5—6% минерал наз. *актинолитом*. Структура цепочечная, сингония моноклиная, вид симметрии призматический. В природных условиях кристаллизуется в виде удлиненных кристаллов призматического, игольчатого и волокнистого габитуса. Кристаллы образуют лучистые и сплошные скопления или отдельные включения в породах. Спайность по (110) совершенная (см. *Спайность минералов*). Плотность 2,9—3,0 г/см<sup>3</sup>. Твердость 5,6—6,0. В небольших кристаллах Т. прозрачен, бесцветен или окрашен в слабый зеленоватый и сероватый цвет (см. *Цвет минералов*). Блеск стеклянный (см. *Блеск минералов*). Плеохроизм отсутствует. Двухосный,

отрицательный;  $2V = 80-86^\circ$ . Показатели преломления:  $n_g = 1,60-1,64$ ;  $n_m = 1,59-1,63$ ;  $n_p = 1,58-1,62$ ;  $n_g - n_p = 0,02$ . Т.

образуется в сравнительно низкотемпературных условиях при метаморфизме основных пород, *известняков* и *доломитов*, входит в состав метаморфических *сланцев*. Мономинеральные тремолитовые породы наз. тремолитами. Синтезируется в пирогенных и гидротермальных условиях. При  $t$ -ре 1000—1300° С образуется фтортремолит, у к-рого гидроксильная группа заменена фтором; при давлении паров воды 1000—2000 бар и  $t$ -ре 500—600° С образуется гидроксил-тремолит. Практический интерес представляет волокнистый тремолит. В пром-сти (в асбестобумажном и асбестоцементном произ-ве) используют тремолит-асбесты, относящиеся к волокнистой разности минерала. Нефрит — поделочный камень. См. также *Асбест*.

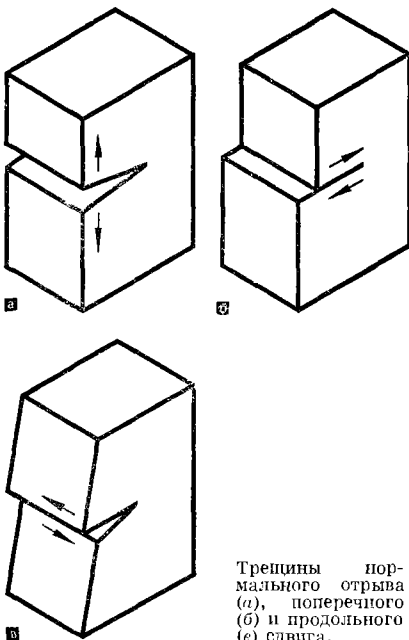
Лит.: Федосеев А. Д., Григорьева Л. Ф., Макарова Т. А. Волокнистые силикаты. Природные и синтетические асбесты. М.—Л., 1966; Лазаренко Е. К. Курс минералогии. М., 1971; Соболева М. В. Минералогия волокнистых минералов группы амфиболов и серпентина. М., 1972; Дир У. А., Хауи Р. А., Зусман Дж. Породообразующие минералы, т. 2. Пер. с англ. М., 1965. А. Л. Ливин.

**ТРЕПЕЛ** — высокопористая, слабо сцементированная или рыхлая осадочная порода. Практически не содержит остатков организмов. Синонимы: *триполит*, *кизельгур*, *глобулярный трепел*, *кремневая мука*, *полировальная земля*. Т. состоит из изотропного кремнезема глобулярного и отчасти пизолитового строения. Сложен низкотемпературным кристобалитом или опал-кристобалитом с примесью *опала* (рептегоморфного). Посторонние примеси: глинистые минералы, карбонат кальция, *глаукоцит*, *цеолиты*, *мусковит*, из органических остатков — спиккулы кремневых губок, хистрикосферы, силикофлагелляты, кристобалитовые псевдоморфозы по кальцитовым скелетам *кокколитов*. Хим. состав (%):  $\text{SiO}_2$  —  $72,0 \div 93,5$ ;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  —  $0,44 \div 5,46$ ;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  —  $0,69 \div 4,95$ ;  $\text{CaO}$  —  $0,38 \div 11,80$ ;  $\text{MgO}$  —  $0,08 \div 1,01$ ;  $\text{Na}_2\text{O}$  —  $0,0 \div 0,32$ ;  $\text{K}_2\text{O}$  —  $0,0 \div 0,54$ ;  $\text{P}_2\text{O}_5$  —  $0,0 \div 0,7$ .



объемная масса  $0,7 - 1,15 \text{ г/см}^3$ ; эффективная пористость  $55 - 68,9\%$ ; предел прочности на сжатие  $15 - 30 \text{ кгс/см}^2$  (приднестровских Т. сепоматурского возраста). Цвет от белого и палевого до серого и желтого. Происхождение блохемогенное. Т. — продукты глубокой диagenетической переработки органогенного кремневого материала (диатомовых, губковой биомассы) и наложенных процессов декальцитизации в зоне гипергенеза. Образуют залежи пластового типа в основном в толщах морских платформенных отложений мелового возраста. Т. применяют для регенерации трансформаторных масел, фильтрации нефтепродуктов и газов, при очистке и отбеливании сахарных сиропов, животного и растительного масла, глицерина, фруктовых соков. Кроме того, Т. используют для изготовления термо- и звукоизоляционных материалов, как шлифовальный материал, наполнитель, катализатор в произ-ве динамита, в фармацевтической пром-сти.

Лит.: Пустовалов Л. В. Петрография осадочных пород, ч. 2. М. — Л., 1940; Сеньковский Ю. М. Трещины Приднестров'я — цінна мінеральна сировина. «Хімічна промисловість», 1964, № 3. Ю. Н. Сеньковский.



Трещины нормального отрыва (а), поперечного (б) и продольного сдвига (в).

**ТРЕЩИНЫ** — нарушения сплошности материала, каждое из которых представляет собой две противостоящие свободные поверхности, не взаимодействующие друг с другом, и острую вершину с неполностью нарушенными межатомными (межмолекулярными) связями. Линия, разделяющая область материала с нарушенными межатомными связями и область неразрушенного материала, наз. фронтом трещины. Т. возникают в процессе механической, электрохимической, термической или др. обработки материала. В элементах конструкций, подверженных циклическому нагружению, образуются Т. усталости. Кроме того, зарождению Т. способствуют наводороживание некоторых материалов, коррозия под напряжением (см. *Коррозия бетона*, *Коррозия металлов*), действие поверхностно-активных сред, термические напряжения, статические и ударные механические нагрузки. Т. способны концентрировать в вершине мех. напряжения в тем большей степени, чем меньше ее радиус закругления и чем больше длина трещины. У идеально острой трещины радиус закругления в вершине — порядка межатомного расстояния. По характеру смещений материала в вершине различают Т. нормального отрыва, поперечного и продольного сдвига (рис.). Т. нормального отрыва способствуют хрупкому разрушению материала, Т. поперечного и продольного сдвига — вязкому разрушению. Чаще всего происходит смешанное разрушение, при котором часть микробъемов материала разрушается по Т. нормального отрыва, а часть — по Т. поперечного и продольного сдвига. Поле напряжений вблизи вершины Т., формирующееся под влиянием внешних нагрузок, характеризуется высокими градиентами и специфическим соотношением компонент тензора напряжений. У хрупких материалов (идеально упругих при нагружении вплоть до разрушения) разрушающее напряжение  $\sigma_{кр} \sim l^{-1/2}$ , где  $l$  — длина трещины. У бесконечной пластинки со сквозной трещиной длиной  $2l$ , нагруженной на бесконеч-

пости растягивающим напряжением, к-рое действует нормально к плоскости трещины,  $\sigma_{кр} = \left( \frac{2E\gamma}{A\pi l} \right)^{1/2}$ , где  $E$  — модуль упругости;  $\gamma$  — *поверхностная энергия* материала;  $A$  — коэффициент, равный 1 и 1— $\nu^2$  соответственно для плоского напряженного состояния и для плоской деформации ( $\nu$  — коэфф. Пуассона). В вершине Т. материалов, способных пластически деформироваться, при достаточной нагрузке появляется зона пластически деформированного материала. Пластическая деформация влияет как на форму кончика трещины, сглаживая пик напряжений, так и на св-ва материала, подвергаемого разрушению в этой области. Появление пластической зоны усложняет распределение напряжений и деформаций в окрестности вершины. Если пластическая зона мала (по сравнению с длиной трещины), за ее пределами поле напряжений подобно распределению напряжений в вершине Т. в упругом материале. Т. существенно снижают *прочность* материала, поскольку сравнительно небольшие рабочие напряжения могут трансформироваться в вершине до разрушающих. Особо опасны Т. в хрупких материалах, в хладноломких металлах, при низких т-рах, в конструкциях и аппаратах, подвергаемых циклическому нагружению. Т. обнаруживают с помощью визуального осмотра, ультразвуковой дефектоскопии, магнитной дефектоскопии, выявляют люминесцентными жидкостями, просвечиванием различными излучениями и др. Выбор метода зависит от вида изделия и типа материала, расположения и размеров трещин.

Лит.: Черепанов Г. П. Механика хрупкого разрушения. М., 1974; Прикладные вопросы вязкости разрушения. Пер. с англ. М., 1968. А. Я. Красовский.

**ТРИБОЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ДЕФЕКТОСКОПИЯ** (от греч. *tribo* — растирать) — дефектоскопия, основанная на измерении величины трибоэлектрических зарядов, возникающих при трении двух материалов разного или одинакового состава, но с разной *плотностью*. Если трение происходит между металлами, на их границе в

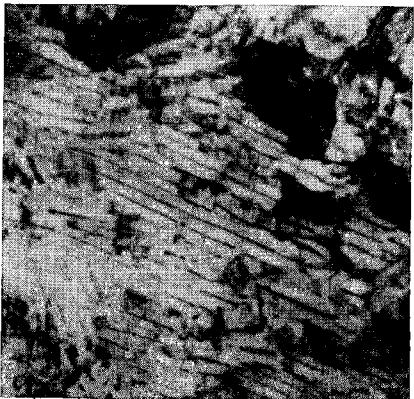
момент контакта наблюдается скачок потенциала, равный разности их энергетических уровней Ферми, к-рый препятствует преобладающему переходу электронов проводимости из одного металла в другой. В результате между поверхностями металлов возникает разность потенциалов. По ее величине, к-рая равна разности работ выхода электронов и составляет от нуля до нескольких вольт, металлы располагают в ряд Вольта: алюминий, цинк, олово, кадмий, свинец, сурьма, висмут, ртуть, железо, медь, серебро и платина. Каждый предыдущий в ряду металл при контакте с последующим приобретает положительный потенциал. Если в контакте находятся два одинаковых по хим. составу материала, положительные заряды получают более плотный из них. Металлы при трении о электроизоляционные материалы электризуются отрицательно, но если их поверхность окислена, то на ней могут возникнуть и положительные заряды. Для Т. д. чаще всего используют приборы, реализующие возвратно-поступательное движение эталонного образца, с помощью к-рых сортируют изделия или определяют их материал. В процессе контроля перемещающийся эталонный образец приводят в соприкосновение с исследуемым изделием и корректируют нуль индикаторного прибора. Если на выходе прибора эдс равна нулю, то изделие по хим. составу и плотности идентично эталонному образцу. В переносном трибоэлектрическом приборе ТС-2 индикатором служит микроамперметр М95. Кулисный механизм, приводимый в движение от двигателя постоянного тока (1800 об/мин, 24 в), обеспечивает 7—10 перемещений эталонного образца в секунду. Длина хода эталонного образца относительно исследуемого изделия 6,5—7 мм. Приборы такого типа применяют для сортировки изделий, особенно сложной конфигурации. Преимущества Т. д. — несложность, высокая производительность, независимость от конфигурации и массы изделий, величины зерна, текстуры материала и т. д.

Лит.: Девель А. К. Дефектоскопия металлов. М., 1972; Хипсли Дж. Методы испытания материалов без разрушения. Пер. с англ. М., 1962.

А. Ф. Богданова, С. А. Божко.

**ТРОНА** (от араб. натрун — природная соль),  $\text{Na}_3\text{H}[\text{CO}_3]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  — минерал класса *карбонатов*. Хим. состав (%):  $\text{Na}_2\text{O}$  — 41,14;  $\text{CO}_2$  — 38,94;  $\text{H}_2\text{O}$  — 19,92. Примеси: хлор, окис кальция, серный ангидрид, терригенный материал. Структура слоистая, сингония моноклинная, вид симметрии призматический. Встречается в виде мучнистых присыпок, выцветов на поверхности почв, корочек на вулканической лаве, волокнистых и пористо-зернистых агрегатов. Кристаллы в природе редки; удлиненные по (110) и таблитчатые по (001). Спайность по (100) совершенная, по (101) хорошая, по (111) и (001) слабая (см. *Спайность минералов*). Плотность 2,14 г/см<sup>3</sup>. Твердость 2,5—3,0. Бесцветный, серый или желтоватый (см. *Цвет минералов*). Блеск стеклянный (см. *Блеск минералов*). Излом неровный, полураковистый (см. *Излом минералов*). Прозрачный. Двухосный, отрицательный;  $2V = 72^\circ$ . Показатели преломления:  $n_g = 1,540$ ;  $n_m = 1,492$ ;  $n_p = 1,412$ ;  $n_g - n_p = 0,128$ . Растворим в воде. Образуется в результате испарения растворов содовых озер в засушливых районах, как продукт выветривания натрокарбонатитовых вулканических лав и в результате вторичных изменений в содовых отложениях. Ассоциирует с *термонатрином*, *содой*, *галитом*, *тенардитом*, *мирабилитом*, *пахколитом*, *беркеитом*, *каль-*

Троостит закалки в стали марки 45Г2 (т-ра изотермической выдержки 500° С): темные полосы — цементит, светлые участки — феррит,  $\times 14\ 400$ .



цитом, бурой. Получают Т. из водных растворов, содержащих большое количество хлорида, карбида и бикарбоната натрия, при т-ре до 195° С. Используют для получения соды.

Лит.: Дзенс-Литовский А. И. Методы комплексного исследования и разведки озерных соляных месторождений (соляных озер). Л., 1957; Винчелл А. Н., Винчелл Г. Оптическая минералогия. Пер. с англ. М., 1953; Дэна Дж. Д. [и др.]. Система минералогии, т. 2, выпуск 1. Пер. с англ. М., 1953; Винчелл А. Н., Винчелл Г. Оптические свойства искусственных минералов. Пер. с англ. М., 1967.

О. И. Петриченко.

**ТРООСТИТ** [по имени франц. химика Л. Трооста (L. Troost)] — структурная составляющая стали, представляющая собой смесь *феррита* и *цементита* с межпластинным расстоянием  $\sim 0,1$  мкм. Подобно *перлиту* и *сорбиту* относится к перлитным структурам. Образуется при распаде переохлажденного *аустенита* в нижней области температурного интервала (500—550° С) перлитного превращения, при *закалке* (Т. закалки) и *среднетемпературном* (350—400° С) *отпуске* (Т. отпуска). Т. закалки (рис.) — чрезвычайно тонкодисперсная смесь феррита и цементита, выявляемая только под электронным микроскопом. Твердость  $\sim 33\text{--}40\ \text{HRC}$  (в зависимости от т-ры образования). Т. отпуска представляет собой ферритную основу с рассеянными в ней мелкими кристаллами цементита в основном произвольной формы. Твердость такого Т. составляет 40—45 HRC (в зависимости от состава стали, т-ры и продолжительности отпуска) и обуславливается высокой дисперсностью цементита и искажениями кристаллической решетки ферритной основы. Т. отпуска характеризуется высоким отношением предела упругости к пределу прочности. Сталь со структурой Т. отличается высокими прочностью и упругостью. Ее используют гл. обр. для изготовления пружин и рессор.

Лит.: Металловедение и термическая обработка стали. Справочник, т. 1. М., 1961; Новиков И. И. Теория термической обработки металлов. М., 1974; Гудремон Э. Специальные стали, т. 1. Пер. с нем. М., 1959. В. П. Кочешков.

**ТУГОПЛАВКИЕ СОЕДИНЕНИЯ** — соединения, температура плавления

которых, как правило, превышает 1500° С. Помимо этого, Т. с. характеризуются комплексом свойств, определяемых характером хим. связи и кристаллическими структурами. Т. с. подразделяют на кислородсодержащие (окислы металлов) и бескислородные (металлоподобные, неметаллические и интерметаллические). Кислородсодержащие Т. с. — соединения кислорода с металлами (табл.). Окислы переходных металлов ( $\text{BeO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{SrO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) являются соединениями неметаллического типа и, как правило, в них нет низших по содержанию кислорода фаз. Эти окислы — изоляторы, обладающие высокой т-рой плавления (выше 2000° С), стойкостью в окислительной среде, но недостаточно высокой термостойкостью. Окислы переходных металлов по характеру хим. связи занимают промежуточное положение между внедренными фазами и ионными галогенидами. Они образуют большое количество соединений с широкими областями гомогенности. В монооксидах переходных металлов характер связи схож с характером связи у карбидов и нитридов, т. е. у бескислородных металлоподобных соединений. С увеличением содержания кислорода до фаз  $\text{MO}_2$  характер связи становится подобным характеру связи у галогенидов. Получают окислы непосредственным окислением простых веществ при высоких т-рах, термическим разложением гидроокисей и солей кислородсодержащих к-т. Кислородсодержащие Т. с. отличаются высокой огнеупорностью и применяются для огнетермостойких высокотемпературных печей, из них изготавливают тигли для прецизионной плавки металлов и сплавов, чехлы для металлических термпар, детали авиационных и ракетных двигателей, ядерных реакторов. Бескислородные металлоподобные Т. с. — бориды, карбиды, силициды, нитриды и халькогениды металлов. Большинство из них относятся к фазам внедрения или близки к ним. Типичные фазы внедрения — карбиды и нитриды типа  $\text{M}_2\text{X}$  и  $\text{MX}$ . Для них характерны простые структуры (кубическая грапецентрированная и гексагональная плотноупако-

ванная), в которых атомы неметаллов находятся в изолированном состоянии, а связи  $\text{C} - \text{C}$  и  $\text{N} - \text{N}$  практически отсутствуют. По мере роста номера группы, в которой расположен переходный металл, структура карбидов усложняется. Карбиды и нитриды переходных металлов являются фазами переменного состава и обладают широкими областями гомогенности, которые сужаются при переходе от соединений переходных металлов IV группы к соединениям переходных металлов VII группы. Бескислородные металлоподобные Т. с. — серые или золотистые блестящие порошки, т-ра плавления к-рых преим. выше т-ры плавл. соответствующего переходного металла. Они обладают металлическим характером проводимости, низкими значениями упругости пара и скорости испарения при высоких т-рах, высокой коррозионной стойкостью. Характер хим. связи в них определяется наличием как s- и p-электронов металлов и неметаллов, так и f- и d-электронов. Таким образом, они представляют собой в основном соединения переходных металлов с неметаллами, в к-рых сочетаются металлическая и ковалентная связи с небольшой долей

Свойства кислородсодержащих тугоплавких соединений

Соединение	Кристаллическая структура	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$t_{\text{пл}}$ , °C
BeO	Гексагональная	3,02	2530
MgO	Кубическая	3,60	2800
CaO	Кубическая	3,35	2585
$\text{Al}_2\text{O}_3$	Гексагональная	3,97	2050
TiO	Кубическая	4,93	2020
$\text{TiO}_2$	Тетрагональная	4,2	1850
$\text{ZrO}_2$	Моноклинная	5,6	2690
$\text{HfO}_2$	Моноклинная	9,7	2780
VO	Кубическая	6,1	1800
$\text{V}_2\text{O}_3$	Ромбоэдрическая	4,9	1980
NbO	Кубическая	7,3	1946
$\text{NbO}_2$	Тетрагональная	5,9	1915
$\text{Nb}_2\text{O}_5$	Ромбическая	4,6	1495
$\text{Cr}_2\text{O}_3$	Ромбоэдрическая	5,25	2275
$\text{WO}_3$	Моноклинная	7,2	1470
MnO	Кубическая	5,4	1785
$\text{Mn}_3\text{O}_4$	Тетрагональная	4,8	1560

ноной. Свойства в кристаллической структуре металлоподобных Т. с. определяются соотношением энергий связей  $M-M$ ,  $M-X$  и  $X-X$ . Среди фаз внедрения несколько особое положение занимают бориды. Низшие по содержанию бора фазы ( $M_2B$ ) образуют структуры (с изолированными атомами бора в решетке), близкие к фазам внедрения. С увеличением отпоянения В/М наблюдается образование ковалентно связанных структурных элементов из атомов бора в виде пар, цепочек, двух- и трехмерных каркасов, причем связи  $B-B$  приобретают большее значение, чем связи  $M-B$ , уменьшается доля металлической связи. Если металлический характер проводимости сохраняется, эти боридные фазы обладают высокими  $t$ -рами плавления, *твердостью* и хим. стойкостью (см. также *Бориды*). Силициды занимают промежуточное положение между фазами внедрения и интерметаллическими соединениями. Образование ковалентных связей  $Si-Si$  оказывает еще более существенное влияние на свойства силицидов, чем образование связей  $B-B$  в боридах. Наличие сильных ковалентных связей  $Si-Si$  обуславливает более низкие  $t$ -ры плавления и *микротвердость* силицидов по сравнению с боридами и карбидами. По мере увеличения номера группы, в к-рой расположен переходный металл, характер проводимости меняется на полупроводниковый (см. также *Силициды*). К тугоплавким халькогенидам относятся халькогениды редкоземельных металлов и актиноидов, в к-рых также наблюдается образование структурных элементов из ковалентно связанных атомов халькогенов, усложняющихся с увеличением содержания халькогена. Эти соединения обладают высокими  $t$ -рами плавления ( $> 1600^\circ C$ ), и фазы  $M_2X_3$  являются полупроводниками с относительно широкими запрещенными зонами. Характерными соединениями этого типа являются моносulfид церия и сплав  $Ce_2S_3-Ce_3S_4$ , которые отличаются высокой стойкостью против действия расплавленных металлов в вакууме. Бескислородные металлоподобные Т. с. получают синтезом из простых веществ, взаимодействием окислов металлов с соответствующими неме-

таллами или их соединениями, взаимодействием летучих соединений металлов и неметаллов в парогазовой фазе, а также электролизом расплавленных солей. Их применяют в качестве *огнеупорных материалов* (при изготовлении тиглей, нагревателей высокотемпературных электрических печей, защитных чехлов для металлических термопар погружения, испарителей вакуумных установок), *твердых и износостойких материалов*, *абразивных материалов*, электро- и радиотехнических материалов, материалов с высоким удельным *электрическим сопротивлением* и низким значением *термического коэфф. сопротивления*, *эффективных высокотемпературных полупроводниковых материалов* (см. также *Селениды*, *Сульфиды*, *Теллуриды*, *Халькогениды*). Бескислородные неметаллические Т. с. представляют собой взаимные соединения неметаллов — карбиды и нитриды бора и кремния, соединения бора с кремнием. Характеризуются ковалентно-ионным характером связи, отличаются высокой  $t$ -рой incongruentного плавления, достигающей  $3000-3500^\circ C$ , являются диэлектриками или полупроводниками с широкой запрещенной зоной, химически стойки в агрессивных средах и во многих расплавленных металлах, сплавах и солях. В системе  $B-C$  существуют карбиды  $B_{12}C_3$  ( $B_4C$ ),  $B_{13}C_2$  и  $B_{12}C$ . Наиболее изучен и широко используется карбид  $B_4C$  — соединение с широкой областью гомогенности, высокой твердостью и  $t$ -рой разложения, высокой хим. стойкостью. Карбид кремния существует в виде гексагональной  $\alpha$ -SiC и кубической ( $\beta$ -SiC) модификаций. Модификация  $\alpha$ -SiC отличается большим количеством структурных типов, высокими твердостью и  $t$ -рой диссоциации, является полупроводником примесного типа, химически стойка (см. также *Карбиды*, *Карборунд*). К бескислородным неметаллическим нитридам относятся соединения простых веществ с азотом, в к-рых хим. связи носят преимущественно ионный и ковалентный характер и не содержат элементов металлической связи. Особое место

среди них занимает нитрид бора, существующий в трех модификациях:  $\alpha$ -BN (гексагональной),  $\beta$ -BN (кубической) и  $\gamma$ -BN (гексагональной, плотноупакованной). Модификация  $\alpha$ -BN стабильна при нормальных условиях, по структуре аналогична графиту и может превращаться при высоких давлениях в кубическую фазу типа *сфалерита* и гексагональную фазу типа *вюрцита*. Модификация  $\beta$ -BN подобна алмазу, это полупроводник с большой шириной запрещенной зоны, с высокой твердостью и т-рой плавления, инконгруэнтно плавящийся и диспропорционирующий при нагревании. По мере перехода от нитрида бора к нитриду алюминия уменьшаются т-ра разложения, ширина запрещенной зоны и значения удельного электр. сопротивления. Химически нитриды бора и алюминия достаточно стойки — очень медленно разлагаются к-тами, но легко разлагаются в растворах щелочей. Нитрид кремния существует в виде двух модификаций, кристаллизующихся в гексагональной решетке; обладает высокими твердостью и уд. электр. сопротивлением и небольшим коэфф. *термического расширения*, диссоциирует до т-ры плавления, химически стоек. Нитриды бора, алюминия и кремния стойки по отношению к расплавленным металлам (см. также *Нитриды*, *Нитрид бора*). Бескислородные неметаллические Т. с. получают взаимодействием простых веществ, взаимодействием соединений, содержащих осл. компоненты фаз, а также взаимодействием летучих соединений в парогазовой фазе. Используют их при изготовлении деталей металлопроводов, электромагн. насосов для перекачивания расплавленных металлов, материалов футеровок ванн, тиглей для плавки различных материалов, электролизеров, укрытий желобов доменных печей, электроизоляционной соломки для термопар, защитных чехлов термопар, сопел распыляющих аппаратов. Кубический нитрид бора используют также для изготовления абразивных инструментов. Гексанит-Р — вюрцитоподобный нитрид бора — используют как материал

для изготовления режущего инструмента, эффективного при чистовом и получистовом точении закаленных углеродистых сталей, чугунов, высокопрочных и жаропрочных сталей и твердых сплавов. Карбиды бора и кремния, характеризующиеся высокой твердостью и абразивными свойствами, используют для шлифования и полирования твердых материалов. Полупроводниковые св-ва определяют применение карбида кремния в качестве поджигателей игнитронных выпрямителей, предохранительных дисков вилтовых разрядников, нелинейных сопротивлений и др. Бескислородные интерметаллические соединения — взаимные соединения металлов, которые характеризуются преим. металлическим типом связи. К высокотемпературным бескислородным интерметаллическим соединениям относятся бериллиды, германиды и алюминиды переходных металлов. Бериллиды редкоземельных металлов образуют, в частности, фазы, кристаллизующиеся в кубической решетке. Т-ра их плавления 1720—1920° С. Бериллиды остальных переходных металлов отличаются высокой прочностью, теплопроводностью и стойкостью против окисления при высоких т-рах (до 1200—1500° С). Получают бериллиды взаимодействием металлов с бериллием при сплавлении или спекании. Бериллиды — перспективные жаропрочные высокотемпературные материалы с рабочей т-рой до 1700° С. Их используют в авиа- и ракетостроении, в ядерной физике и атомной энергетике (см. также *Бериллиды*). У германидов при отношении  $r_{\text{Ge}}/r_{\text{M}} \geq 0,95$ —0,96 и содержании 20—32 ат. % Ge происходит замещение атомов металла атомами германия с образованием интерметаллических структур. При более высоком содержании германия и у металлов с большими атомными радиусами образуются сложные структуры, в которых существенную роль играют структурные элементы между атомами германия. Удельное электр. сопротивление и температурные коэфф. сопротивления германидов характерны для металлических и металлоподобных фаз, некоторые из них обладают высокими т-рами перехода в сверхпроводящее состояние (см. также *Германиды*). Алюминиды от-

аются, как правило, удельным электр. сопротивлением, превышающим удельное электр. сопротивление соответствующих металлов, а в соединениях с одним металлом оно увеличивается с уменьшением содержания алюминия. Характеризуются высокими прочностью, модулем упругости, теплопроводностью и хим. стойкостью. Т-ра плавления алюминидов возрастает от соединений с переходными металлами IV группы к соединениям с переходными металлами V группы, после чего с ростом номера группы, в которой расположен соответствующий металл, монотонно уменьшается. Алюминиды получают синтезом из простых веществ, спеканием или сплавлением, алюмотермическим восстановлением окислов металлов, электролизом расплавленных солей. Применяют их в качестве модифицирующих добавок, улучшающих структуру и повышающих прочностные св-ва сплавов при высоких т-рах, в качестве конструкторских материалов, катализаторов некоторых реакций органического синтеза. К бескислородным интерметаллическим Т. с. относятся соединения на основе металлов платиновой подгруппы  $\text{NbIr}_3$ ,  $\text{NbRh}_3$ ,  $\text{NbRu}_3$ ,  $\text{TaIr}_3$ ,  $\text{Mo}_3\text{Ir}$ ,  $\text{Mo}_3\text{Os}$  и  $\text{UOs}_2$ , соединения переходных металлов  $\text{GdNi}_5$ ,  $\text{HfRe}$ ,  $\text{HfRe}_2$ ,  $\text{HfW}_2$ ,  $\text{TaW}$ ,  $\text{TaW}_2$  и др., многие из которых благодаря пластическим св-вам и способности деформироваться при комнатной т-ре имеют большое значение как *жаропрочные материалы*, некоторые — как *эффективные сверхпроводящие материалы*.

Лит.: Самсонов Г. В. Силициды и их использование в технике. К., 1959; Синельникова В. С., Подергин В. А., Речкин В. Н. Алюминиды. К., 1965; Чижиков Д. М., Счастливый В. П. Теллуры и теллуриды. М., 1966; Самсонов Г. В. Бериллиды. К., 1966; Корнилов И. И., Глазкова В. В. Взаимодействие тугоплавких металлов переходных групп с кислородом. М., 1967; Косолапова Т. Я. Карбиды. М., 1968; Самсонов Г. В., Бондарев В. Н. Германиды. М., 1968; Самсонов Г. В. Неметаллические нитриды. М., 1969; Самсонов Г. В. Нитриды. К., 1969; Оболончик В. А. Селениды. М., 1972; Самсонов Г. В., Дроздова С. В. Сульфиды. М., 1972; Самсонов Г. В., Серебрякова Т. И., Неронов В. А. Бориды. М., 1975; Гольдшмидт Х. Дж. Сплавы внедрения, т. 1—2. Пер. с англ. М., 1971; Шаяк Ф. А. Структуры двойных сплавов. Пер. с англ. М., 1973. Т. Я. Косолапова.

**ТУГОПЛАВКИЕ СПЛАВЫ** — сплавы, плавящиеся при температуре свыше  $1800^\circ\text{C}$ . В пром. масштабах применяются преим. со второй половины 20 в. Различают Т. с. на основе тугоплавких металлов (гл. обр. вольфрама, молибдена, ниобия и хрома) и на основе *тугоплавких соединений* (карбидов, окислов, боридов и др.). На основе ванадия, ниобия, тантала и хрома созданы сплавы со значительным содержанием второго элемента. Растворимость в молибдене и вольфраме большинства элементов невелика, что ограничивает возможность создания высоколегированных сплавов. Для Т. с. на основе переходных металлов с объемноцентрированной кубической решеткой и тугоплавких соединений характерна хладноломкость (см. *Хладостойкость*). Т-ра ее зависит от характера межатомных связей и изменяется от  $\sim 0,85 t_{\text{пл}}\text{K}$  (у чисто ковалентных кристаллов) до  $\sim 0,2 t_{\text{пл}}\text{K}$  (у сплавов на основе переходных металлов с объемноцентрированной кубической решеткой). Т. с. на основе вольфрама, молибдена и хрома больше подвержены хладноломкости, чем сплавы на основе ванадия, ниобия и тантала. Т-ру хладноломкости Т. с. на основе переходных металлов существенно снижают повышением чистоты основного металла по элементам внедрения, а также созданием (обычно в процессе теплового деформирования) мелкозернистой и особенно ячеистой дислокационной структуры, разориентированной на несколько градусов. В Т. с. с ячеистой структурой сочетаются повышенные *прочность* и низкотемпературная пластичность. При нагреве выше т-ры *рекристаллизации* прочность деформированных Т. с. резко снижается, а т-ра хладноломкости возрастает. Существенного повышения т-ры рекристаллизации и прочности добиваются дисперсным *упрочнением*. В качестве упрочняющей фазы используют тугоплавкие соединения, при этом размер частиц второй фазы не должен превышать  $0,1\text{ мкм}$ . Одним из распространенных методов улучшения св-в Т. с. на основе металлов является *микролегиро-*

вание (до 0,1%) высокоактивными элементами (иттрием, редкоземельными металлами, титаном, цирконием и др.), которые связывают элементы внедрения в частицы второй фазы, очищая одновременно матрицу основного металла. Микролегирование уменьшает также сегрегацию элементов внедрения на границах зерен и др. дефектах кристаллического строения (вследствие конкурентной сегрегации), для чего используют добавки железа, никеля, рения и др. переходных металлов. Пластичность сплавов на основе вольфрама, молибдена и хрома повышают, легируя их значительным количеством рения (см. *Ренийсодержащие сплавы*). Чаще всего металлические Т. с. применяют в качестве конструкционных жаропрочных материалов. Сплавы на основе вольфрама характеризуются наибольшей (среди металлических Т. с.) жаропрочностью и модулем упругости. Однако в связи с высокой плотностью и дефицитностью эти сплавы по возможности заменяют сплавами на основе молибдена (см. также *Вольфрама сплавы*). Сплавы на основе молибдена отличаются меньшей плотностью, менее сложной технологией производства и обработки. Их используют в конструкциях ракет и самолетов, в вакуумных нагревательных устройствах и др. (см. также *Молибдена сплавы*). Сплавы на основе ниобия, хотя и обладают меньшей жаропрочностью, чем сплавы на основе молибдена, характеризуются малым сечением захвата тепловых нейтронов, удовлетворительным сопротивлением коррозии в жидкотемпературной среде, меньшей плотностью, хорошей низкотемпературной пластичностью, свариваемостью. Вследствие этого перспективно их применение в ядерных энергетических системах и в качестве жаропрочного материала. Разработаны методы нанесения защитных покрытий и плакирования, способствующие повышению жаростойкости сплавов на основе молибдена и ниобия (см. также *Ниобия сплавы*). Сплавы на основе хрома, хотя и отличаются меньшей температурой плавления, обладают наивысшей жаростойкостью и коррозионной стой-

костью, что делает целесообразным изготовление из них деталей химического оборудования, а также изделий, подвергающихся воздействию продуктов горения сернистого топлива при высокой температуре на воздухе без защиты. В то же время длительное их нахождение при высокой температуре на воздухе приводит к насыщению азотом и повышенной хладноломкости (см. также *Хрома сплавы*). Т. с. на основе тугоплавких соединений многообразны в связи с большой взаимной растворимостью. В некоторых двойных системах ( $\text{TiC} - \text{ZrC}$ ,  $\text{VC} - \text{TaC}$  и др.) наблюдается полная взаимная растворимость, в большинстве других систем — ограниченная; возможны также двухфазные сплавы дисперсным упрочнением. Т. с. получают методами порошковой металлургии и давлением. Т. с. на основе тугоплавких металлов плавят в вакуумных дуговых, индукционных или электроннолучевых печах с использованием водоохлаждаемых медных изолянтов или тиглей из тугоплавкой керамики. Литье ведут в дуговых или электроннолучевых герметизированных печах. Лучшими литейными свойствами отличаются сплавы эвтектических составов. Слитки обычно подвергают высокотемпературному прессованию или ковке, чтобы разрушить литую структуру, способствующую интеркристаллитному разрушению. Затем осуществляют тепловое деформирование прокаткой, волочением и др. Т. с. на основе тугоплавких соединений используют как вторичные фазы для дисперсного упрочнения сталей и тугоплавких металлов, для изготовления деталей реактивных устройств, режущего инструмента (см. *Твердые сплавы*) и абразивных материалов; применяют также в качестве сверхпроводников (см. *Сверхпроводящие материалы*), в ядерных реакторах, в качестве эмиссионных материалов и др. (см. также *Металлоподобные соединения*).

Лит.: Савицкий Е. М., Бурханов Г. С. Металловедение тугоплавких металлов и сплавов. М., 1967; Трефилов В. И., Мильман Ю. В., Фирстов С. А. Физические основы прочности тугоплавких металлов. К., 1975; Титц Т., Уилсон Дж. Тугоплавкие металлы и сплавы. Пер. с англ. М., 1969; Уилкинсон У. Получение тугоплавких металлов. Пер. с англ. М., 1975.

Ю. В. Мильман.



**ТЕПЛОПЛАВКОЕ СТЕКЛО** — стекло, отличающееся повышенной температурой размягчения (выше  $600^{\circ}\text{C}$ ) и повышенной вязкостью при этой температуре. Различают Т. с. боросиликатное, бесщелочное и малощелочное. Боросиликатные стекла характеризуются высоким содержанием ( $85-90\%$ ) двуокиси кремния и борного ангидрида. Их коэфф. термического расширения близок к коэфф. термического расширения молибдена или вольфрама. Боросиликатные стекла отличаются повышенной т-рой размягчения, высокой термостойкостью, связанной с низким коэфф. термического расширения, малой электропроводностью и малыми диэлектрическими потерями. Хим. состав боросиликатного стекла (марки ЗС-41):  $74,8\% \text{SiO}_2$ ,  $18,0\% \text{B}_2\text{O}_3$ ,  $1,0\% \text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $0,3\% \text{CaO}$ ,  $1,7\% \text{K}_2\text{O}$ ,  $4,2\% \text{Na}_2\text{O}$ . Т-ра размягчения  $620^{\circ}\text{C}$ . Бесщелочные и малощелочные стекла состоят из окислов кремния, бора, алюминия, кальция и магния в небольших (1—2%) добавками щелочей. Эти стекла характеризуются высокой т-рой размягчения (до  $900^{\circ}\text{C}$ ), высокой термостойкостью и малой электропроводностью. Коэфф. термического расширения бесщелочных стекол близок к коэфф. термического расширения вольфрама. У малощелочного стекла № 40 ( $57,6\% \text{SiO}_2$ ,  $25,0\% \text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $7,4\% \text{CaO}$ ,  $8,0\% \text{MgO}$ ,  $2,0\% \text{K}_2\text{O}$ ) т-ра размягчения  $806^{\circ}\text{C}$ , коэфф. термического расширения (в интервале т-р  $20-200^{\circ}\text{C}$ )  $37,5 \text{ град}^{-1}$ . Из-за высокой вязкости Т. с. варят при т-ре  $1500-1530^{\circ}\text{C}$ , подвергая многократному бурлению. Для варки используют горшковые печи, небольшие ваннные печи периодического действия емкостью до  $3-4 \text{ т}$  или вапные печи непрерывного действия с площадью зеркала варочной части до  $10 \text{ м}^2$  и более и небольшой выработочной частью. Лучшими для выработки Т. с. являются электр. печи, в к-рых из-за отсутствия тяги резко уменьшается улетучивание щелочных боратов с поверхности стекломассы. Т. с. используют для изготовления генераторных ламп, нонных выпрямителей, электроннолучевых трубок, малогабаритных мощных осветительных ламп, химико-лабораторной посуды и аппаратуры, водомерных трубок, тем-

пературостойких полозков (см. *Стекланное волокно*) и т. п.

Лит.: Справочник по производству стекла, т. 1. М., 1963; Технология стекла. М., 1967.

В. Д. Тюченко.

**ТУЛИЙ** (Thulium; от лат. назв. Скандинавии — Thule), Tm — хим. элемент III группы периодической системы элементов; ат. п. 69, ат. м. 168,9342; относится к редкоземельным элементам. Металл светло-серого цвета. В соединениях проявляет степень окисления +3 (валентности >3). Известны изотопы с массовыми числами от 165 до 175. Из них практическое значение имеет изотоп  $^{170}\text{Tm}$ . Открыл Т. (1879) швед. химик П. Клеве. Металлический Т. впервые получили амер. ученые Ф. Спеддинг и А. Даан. Содержание Т. в земной коре  $8 \cdot 10^{-5}\%$ . Осп. минералами для получения Т. служат ксенотим и эквезинит. Кристаллическая решетка Т. гексагональная плотноупакованная типа магния, с периодами  $a = 3,5374 \text{ \AA}$  и  $c = 5,558 \text{ \AA}$ . Плотность (т-ра  $25^{\circ}\text{C}$ )  $9,314 \text{ г/см}^3$ ;  $t_{\text{пл}} 1545^{\circ}\text{C}$ ;  $t_{\text{кип}} 1727^{\circ}\text{C}$ ; коэффициент термического расширения  $13,3 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$ ; теплоемкость  $6,46 \text{ кал/г-атом.град}$ ; электрическое сопротивление  $90 \text{ мком}\cdot\text{см}$ ; Кюри точка  $22 \text{ К}$ ; работа выхода электронов  $3,12 \text{ эв}$ . Модуль норм. упругости  $7710 \text{ кгс/мм}^2$ ; модуль сдвига  $3100 \text{ кгс/мм}^2$ ; коэфф. Пуассона 0,235;  $HV = 55$  (металла 99,0%). Легко поддается мех. обработке. Химически активен. На воздухе сильно окисляется. Образует сплавы и соединения со мн. элементами. Т. получают металлотермическим восстановлением окислов лантаном при т-ре  $1000-1500^{\circ}\text{C}$ . Для получения чистого металла Т. дистиллируют. Т. выпускают в виде небольших слитков. Изотоп  $^{170}\text{Tm}$  находит применение в портативных рентгенопросвечивающих аппаратах.

Лит.: Герасимовский В. И. Геохимия редкоземельных элементов. В кн.: Редкоземельные элементы (Получение, анализ, применение). М., 1959; Савицкий Е. М. (и др.). Сплавы редкоземельных металлов. М., 1962; Савицкий Е. М., Терехова В. Ф. Металловедение редкоземельных металлов. М., 1973; Фигуровский Н. А. Открытие химических элементов и происхождение их названий. М., 1970; Spredding F. H.,

Daane A. H. The preparation of rare earth metals. «Journal of the American Chemical Society», 1952, v. 74, № 11.

В. Ф. Терехова.

# **ТУРБОКОТЛОСТРОИТЕЛЬНАЯ СТАЛЬ** — сталь, отличающаяся значительной прочностью при повышен-

ной т-ре в течение длительного времени. Применяется для изготовления лопаток, крепежных деталей, роторов, дисков, труб и др. элементов турбин и котлов, эксплуатируемых при т-ре 450—620° С. Отличается от *теплостойкой стали* специфическими св-вами, определяющимися видом изготавливаемых изделий: небольшой чувствительностью к *концентрации напряжений* во избежание бездеформационного разрушения (крепежные детали, болты, шпильки, пружины,

ны, лопатки и др.), высокой релаксационной стойкостью (крепежные детали), достаточным сопротивлением эрозии (см. *Эрозия металлов*), сопротивлением действию циклических нагрузок, высоким сопротивлением усталости (лопатки), упругим и малым пластическим деформациям (диски и роторы), большой деформационной способностью (трубы, крепежные детали) и т. д. В зависимости от структуры различают Т. с. перлитные (см. *Перлит* в металловедении), бейнитные (см. *Бейнит*), мартенситные (см. *Мартенсит*) и мартенсито-ферритные. Перлитные и бейнитные стали (напр., марок 16М, 15ХМ, 12Х1МФ, 15Х1М1Ф и 12Х2МФСР) (табл. 1) эксплуатируют при т-ре не более 585° С. Для эксплуатации при более высокой т-ре (до 620° С) используют стали мартенситного и мар-

Таблица 1. Химический состав и допустимая температура эксплуатации турбокотлостроительных сталей

Марка (заводская марка) стали	Содержание элементов, %							Допустимая т-ра эксплуатации, °С
	C	Si	Mn	Mo	Cr	V	Прочие	
16М	0,15	0,2	0,5	0,5	0,3	—	—	500
12МХ	0,12	0,2	0,5	0,5	0,5	—	—	535
15ХМ	0,12	0,2	0,5	0,5	1	—	—	535
12Х1МФ	0,12	0,2	0,5	0,3	1	0,2	—	580
15Х1М1Ф	0,12	0,2	0,5	1	1,2	0,3	—	580
12Х2МФСР	0,12	0,5	0,5	0,60	1,8	0,3	0,003В	620
12Х2МФБ (ЭИ531)	0,12	0,5	0,5	0,6	2,5	0,3	0,6Nb	620
25Х1М1Ф (Р2)	0,25	0,4	0,5	0,7	1,6	0,25	—	540
20Х3МВФ (ЭИ415)	0,2	0,2	0,35	0,4	3	0,7	0,4W	540
25Х1МФ (ЭИ10)	0,25	0,2	0,5	0,3	1,6	0,2	—	540
25Х2М1Ф (ЭИ723)	0,25	0,2	0,5	1	2,5	0,4	—	550
12Х13	0,12	≤0,8	≤0,8	—	13	—	—	450
20Х13	0,20	≤0,8	≤0,8	—	13	—	—	450
15Х11МФ	0,15	0,5	≤0,7	0,7	11	0,3	—	540
15Х12ВНМФ (ЭИ802)	0,15	0,4	0,7	0,6	12	0,25	0,9W 0,6Ni	565
14Х12В2МФ (ЭИ756)	0,12	0,4	0,5	0,7	11	0,2	2,0W 0,6Ni	620
18Х12ВМБФР (ЭИ993)	0,18	≤0,5	≤0,5	0,5	12	0,2	0,6 W 0,3 Nb Не более 0,003 В	620
20ХМФЛ	0,20	0,2	0,5	0,6	1	0,25	—	540
15Х1М1ФЛ	0,15	0,2	0,5	1,1	1,5	0,3	—	570
15Х11МВФЛ (Х11ЛБ)	0,16	0,5	0,7	0,7	11	0,25	0,6Ni 0,9W	600
Х11В2НМФЛ (ЦЖ5)	0,12	0,2	0,7	0,7	11	0,3	2,0W 0,9Ni	610

Примечания: 1. Химический состав — средние значения. 2. Содержание никеля и меди не превышает 0,25% (каждого), серы и фосфора соответственно 0,025 и 0,035%.

перситоферритных классов (напр., марок 15X11МФ, 15X12ВНМФ и 14X12В2МФ), содержащие 10—12% Сг и легированные молибденом, вольфрамом, ниобием и ванадием (каждым элементом в отдельности или совместно). Т. с. относятся к термически упрочняемым сталям, их структура и св-ва определяются заданным режимом термической обработки

(табл. 2). Особенно повышаются после термообработки жаропрочность, релаксационная стойкость (см. Релаксация) и ударная вязкость. Стали упрочняют нормализацией с отпуском (в основном изделий небольших сечений) и закалкой с отпуском (изде-

Таблица 2. Термическая обработка, направление вырезки образцов и свойства турбокотлостроительных сталей

Марка стали	Термическая обработка (т-ра нормализации или за- калки, °С, среда охлажде- ния+т-ра отпуска, °С; сре- да охлаждения)	Направление вырезки об- разца	$\sigma_B$   $\sigma_{0,2}$		$\delta_s$   $\psi$		$a_H$
			кгс/мм²		%		кгс·м/см²
16М	880; воздух +630; воздух	Продольное	40	25	25	60	12
12МХ	900; воздух +650; воздух	»	42	27	24	60	14
15ХМ	930—960; воздух +680—780; воз- дух	»	45	24	21	50	6
12Х1МФ	960—980; воздух +720—760; воз- дух	Поперечное	45	23	20	45	5
		Продольное	48	26	21	55	6
15Х1М1Ф	1020—1050; воздух +730—760; воз- дух	Поперечное	45	26	19	50	5
		Продольное	55	35	18	50	5
12Х2МФСР	950—980; воздух +750—780; воз- дух	Поперечное	55	35	16	45	4
		Продольное	48	26	21	—	—
12Х2МФБ	840—870; воздух или вода	»	42	21	24	—	—
25Х1М1Ф	970—990; воздух +930—950; воздух +680—700; воздух	Продольное	65	45	16	40	5
		Тангенциаль- ное	65	45	13	35	4
20Х3МВФ	970—990; воздух +950; масло + +660—680; воздух	Продольное	80	65	13	40	5
		Тангенциаль- ное	76	62	10	32	4
25Х1МФ	880—900; масло +640—660; воздух	Продольное	90	75	14	50	6
25Х2М1Ф	1030—1060; воздух +680—720; воз- дух	»	90	75	10	40	3
12Х13	1000—1050; масло +700—750; воз- дух	»	60	42	20	60	9
20Х13	1000—1050; масло +660—770; воз- дух	»	66	45	16	55	8
15Х11МФ	1050—1060; масло +700—740; мас- ло	»	70	50	15	55	12
15Х12ВНМФ	1000; масло +680—700; воздух	»	75	60	15	45	6
14Х12В2МФ	1050; масло +680; воздух	»	89	74	18	55	16
18Х12ВМБФР	1050; масло +650; воздух	»	75	50	14	—	6
20ХМФЛ	940—950; воздух +920—940; воздух +690—710; воздух	»	50	32	14	30	3
15Х1М1ФЛ	1050; воздух +880—1000; воз- дух +710—740; воздух или печь	»	50	35	14	30	3
15Х11МВФЛ	950; печь +1100; воздух +1050; воздух +680—700; воздух или печь	»	60	50	15	50	5
Х11В2НМФЛ	1100; воздух +1050; воздух +700; печь	»	80	60	18	50	3

Примечание: Для сталей марок 20Х3МВФ, 20ХМФЛ, 15Х1М1ФЛ и 15Х11МВФЛ проводятся двойная нормализация, нормализация и закалка или отжиг с последующей нормализацией.

**ТУРМАЛИН** (от сингалского турмалли — сердолик) — минерал, боратосиликат сложного переменного состава. Общая ф-ла  $XY_3Z_6[Si_6O_{18}] \times \times [BO_3]_3(OH, F)_4$ , где X — Na, Ca, K, Pb; Y — Mg,  $Fe^{+2}$ ,  $Mn^{+2}$ , Li, Al; Z — Al,  $Fe^{+3}$ ,  $Cr^{+3}$ ,  $V^{+3}$ . Минер. виды Т.: шерлит, дравит, эльбаит — железистый турмалин; дравит — магнезиальный турмалин; эльбаит — литий-алюминиевый турмалин; тсиназит — марганцевый турмалин; увит — кальций-магниевый турмалин. Разности по цвету: шерл — черный турмалин; дравит — бурый; рубеллит, даурит — розовый, красный; верделит — зеленый; индиголит — синий; ахроит — бесцветный турмалин. Кроме того, выделяются полихромные Т., а по элементам-примесям — Т. хромистые, ванадиевые и свинцовистые. Хим. состав Т. очень сложен из-за широкого развития изоморфных замещений в структурных позициях X, Y и Z. Установлены непрерывные

изоморфные замещения между драцитом и шерлитом, шерлитом и эльбантом, между шерлитом, эльбантом и тсилазитом. В системах драцит — эльбант и драцит — тсилазит наблюдаются разрыв изоморфной смеси. Примеси: до 3,9%  $\text{TiO}_2$ , до 10,86%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , до 5,76%  $\text{V}_2\text{O}_5$ , до 1,16%  $\text{PbO}$ , до 1,5%  $\text{K}_2\text{O}$ , а также более 25 элементов-примесей (от следов до 0,1 %). Структура Т. кольцевая, сингония тригональная, вид симметрии пирамидальный. Т. образует столбчатые кристаллы, часто со штриховкой вдоль главной оси. На кристаллах установлено около 190 простых форм, среди которых основные  $\{11\bar{2}0\}$ ,  $\{01\bar{1}0\}$ ,  $\{01\bar{1}1\}$ ,  $\{10\bar{1}\bar{1}\}$ ,  $\{20\bar{2}1\}$ ,  $\{3\bar{2}51\}$ ,  $\{000\bar{1}\}$  и  $\{01\bar{1}\bar{2}\}$ . Т. часто образует агрегаты игольчатых кристаллов, редко — тонковолокнистые асбестовидные агрегаты (турмалин-асбест) с толщиной волокна 0,15—0,3 мкм. Лучистые агрегаты получили название «турмалиновых солнц». Спайность практически отсутствует (см. *Спайность минералов*). Иногда наблюдается отдельность по  $\{0001\}$ . Плотность 2,90—3,25 г/см<sup>3</sup>. Твердость 7—7,5. Цвет разнообразен и зависит от состава. У безжелезистых и маложелезистых Т. светлая окраска — розовая, красная, желтая, зеленая, иногда они бесцветны. Железистые Т. — макроскопически черные, бурые, темно-зеленые, синие (в шлифах — бурые, синие, зеленые). Для кристаллов характерна полихромная окраска. Розовая окраска цветет при повышенной температуре (см. *Цвет минералов*). Излом неровный (см. *Излом минералов*). Блеск стеклянный (см. *Блеск минералов*). Показатели преломления:  $n_o = 1,639—1,692$ ;  $n_e = 1,620—1,657$ ;  $n_o - n_e = 0,019—0,035$ . Т. одноосный, отрицательный. Удлинение отрицательное. Для железистых Т. характерен сильный плеохроизм, макс. поглощение по  $N_e$ . Т. пьезо- и пироэлектричен. Безжелезистые литийалюминиевые Т. электризуются сильнее. Т. характеризуется широким диапазоном условий образования. Встречается в качестве акцессорного постмагматического минерала в *гранитах* и является обычным минералом *пегматитов*. В слюдяных пегматитах встречается

шерл, в редкометалльных, наряду с шерлом, розовые, зеленые и полихромные турмалины. Т. широко распространен в грейзенах и грейзенизированных породах, реже — в боросных скарпах; часто встречаются кварц-турмалиновые жилы (безрудные и рудные с золотом, медью, оловом и др.). Т. широко представлен в осадочно-метаморфических породах. Аналоги Т. различного состава получены гидротермальным синтезом при повышенных т-рах и давлениях. Мелкие кристаллы выращены нагреванием составляющих его окислов с водой до т-ры 400—450° С в автоклавах высокого давления. При т-рах 400—800° С и давлениях 1000—2000 атм Т. кристаллизуется из борфторидных, борхлорфторидных и борхлоридных систем в результате взаимодействия растворов с исходными минералами — ортоклазом, топазом, дистеном, *пиропилитом* и др. Кроме того, Т. можно получить методом паравываивания минерала из горячих водных растворов с поверхностью дорастания  $\{0001\}$ . Дорастание происходит в направлении апалогичного конца кристаллов. Цветные Т. применяют как драгоценные камни, для изготовления пьезопрепаратов.

Лит.: Белов Н. В., Белова Е. Н. Кристаллическая структура турмалина. «Доклады АН СССР», 1949, т. 69, № 2; Сливко М. М. Исследование турмалинов некоторых месторождений СССР. Львов, 1955; Ферсман А. Е. Драгоценные и цветные камни СССР, т. 1. В кн.: Ферсман А. Е. Избранные труды, т. 7. М., 1962; Лазаренко Е. К. Курс минералогии. М., 1971; Дир У. А., Хауи Р. А., Зусман Дж. Породообразующие минералы, т. 1. Пер. с англ. М., 1965. [М. М. Сливко.]

**ТУФОБЕТОН** — бетон, заполнителями для которого служат преим. вулканические *туфы*; разновидность легкого бетона. В качестве вяжущего для Т. применяют *портландцемент* марок 400—600, расход цемента 200—370 кг на 1 м<sup>3</sup> бетона. Прочность вулканических туфов на сжатие 30—300 кгс/см<sup>2</sup>, объемная насыпная масса 800—1450 кг/м<sup>3</sup>, коэфф. размягчения 0,6—0,8. Объемная масса Т. 1400—2000 кг/м<sup>3</sup>, прочность на сжатие 5—500 кгс/см<sup>2</sup>, коэфф. теплопроводности 0,4—0,8 ккал/м·ч·град,

морозостойкость 10—200 циклов попеременного замораживания и оттаивания, марка по водонепроницаемости от В-2 до В-8. Легкий туфожезобетон используют для монолитных и сборных конструкций жилищного, пром. и гражданского строительства, в мостостроении, в строительстве гидротехнических сооружений. Туфы с коэфф. размягчения 0,8 и более применяют для изготовления конструктивно-теплоизоляционных, конструктивных и конструктивно-высокоплотных легких Т.; туфы с коэфф. размягчения  $\leq 0,6$  — для изготовления конструктивно-теплоизоляционных бетонов с пределом прочности на сжатие до 150 кгс/см<sup>2</sup>. Технические показатели Т., изготовленных с применением туфов с низким коэфф. размягчения, улучшают предварительным кратковременным обжигом туфов.

*Лит.:* Худавердян В. М. Метод проектирования составов туфобетона. Ереван, 1950; Исследования по легким бетонам и изделиям из них, в. 4. Ереван, 1964; Симонов М. З. Основы технологии легких бетонов. М., 1973.

Е. М. Чистова.

**ТУФЫ** (лат. tofus) — пористые или плотные горные породы различного происхождения. Различают Т. вулканические и известковые. Вулканические Т. — горные породы, возникшие при уплотнении и цементации твердых продуктов вулканических выбросов (пепла, песка, лапиллей, бомб и более крупных обломков), состоящих как из эффузивных пород, так и пород вулканического происхождения. Синоним: **пирокластические породы**. Разновидности (по составу обломков): **липаритовые**, **андезитовые** и т. д. По характеру обломочного материала различают Т. витрокластические (из обломков вулканических стекол), кристаллокластические (из обломков минералов) и литокластические (из обломков пород, слагающих стенки кратеров). В природе преобладают смешанные разновидности (напр., витрокристаллические). По величине обломков выделяют Т. пелитовые (до 0,01 мм), алевроитовые (0,01—0,1 мм), псаммитовые (0,1—2,0 мм), псефитовые (2—30 мм), агломератовые (3—

200 мм) и глыбовые (более 200 мм). Форма обломков остроугольная, оскольчатая, бухтообразная (зерна кварца), рогульчатая (осколки пучкыристых стекол), спикуюлидная. Цемент Т. — пепел, глинистый и кремнистый материал. Текстура массивная, полосчатая, брекчиевидная и атакситовая. Физ. св-ва зависят от состава, структуры и степени изменения породы. Т. распространены в районах развития современного, третичного и древнего вулканизма во многих местах земного шара. Известковые Т. — горные породы, образовавшиеся из карбоната кальция в процессе осаждения его из источников. Синоним: **травертин**. Состоят в основном из *кальцита* и по хим. составу соответствуют известнякам. Текстура пористая, скорлуповатая, ячеистая. Слоистость отсутствует. Нередко содержат остатки и отпечатки раковин и растений. По происхождению относятся к хемогенно-осадочным породам. В районах развития известняков образуют холмообразные скопления и террасы. Т. используют как декоративный и пиленный камень, легкий строительный материал, известняковые Т. — сырье для получения извести.

*Лит.:* Петров В. П. Основы классификации туфовых и вулканогенных пород. В кн.: Проблемы вулканизма. Ереван, 1959; Заварицкий А. Н. Изверженные горные породы. М., 1961; Малеев Е. Ф. Вулканокластические горные породы. М., 1963. Б. Г. Яковлев.

**ТЯЖЕЛАЯ ВОДА** — вода, в к-рой водород замещен его тяжелым изотопом — дейтерием (D<sub>2</sub>O). Выделена из природной воды Г. Льюисом, Р. Макдональдом (США, 1933) и А. И. Бродским (СССР, 1934). В природной воде, состоящей в осн. из легкой H<sub>2</sub>O, Т. в. почти полностью содержится в виде молекул HDO, и ее изотопные разновидности находятся в равновесии:  $H_2O + D_2O \rightleftharpoons 2HDO$  (соотношение D : H близко к 1 : 6800). Свойства Т. в. заметно отличаются от св-в легкой воды: т-ра замерзания 3,82° С; т-ра кипения 101,42° С; плотность (т-ра 20° С) 1,1059 г/см<sup>3</sup>; т-ра максимальной плотности 11,6° С. Скорости испарения тяжелой и легкой воды относятся, как 0,6 : 1; растворимость солей в тяжелой воде меньше, чем в легкой; реакции в тяжелой воде протекают

медленнее, чем в легкой. В чистом виде Т. в. оказывает губительное действие на живые организмы. Т. в. хорошо замедляет быстрые нейтроны (в 4,7 раза эффективнее, чем графит). Промышленные методы получения Т. в.: обменная реакция между водородом и водяным паром на катализаторе (платиноидах, никеле и др.):  $\text{HD} + \text{H}_2\text{O} = \text{HDO} + \text{H}_2$ ;  $\text{D}_2 + \text{HDO} = \text{D}_2\text{O} + \text{HD}$ ; перегонка воды в многотарелочных фракционных колоннах (метод основан на различии в т-рах кипения  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HDO}$  и  $\text{D}_2\text{O}$ ); перегонка жидкого водорода в многотарелочных фракционных колоннах с последующим сжиганием  $\text{D}_2$  в  $\text{D}_2\text{O}$  (метод основан на различии в т-рах кипения  $\text{H}_2$ ,  $\text{HD}$  и  $\text{D}_2$ ); многократное намачивание ячменя легкой водой (метод основан на способности ячменя поглощать только легкую воду, тяжелая же вода скапливается в остатках, к-рые затем концентрируют электролизом); электролиз легкой воды (метод основан на способности тяжелой воды в процессе электролиза разлагаться в четыре—шесть раз медленнее легкой). Для получения 1 т Т. в. обычно перерабатывают 30—40 тыс. т легкой воды, расходуя до 60 млн. кат.ч электроэнергии. Т. в. применяют как замедлитель нейтронов и теплоноситель в ядерных реакторах на медленных (тепловых) нейтронах; как источник дейтронов в ускорителях частиц для получения искусственных радиоактивных изотопов и др. Тяжелой водой, или тяжелоокислородной водой, называют также воду, в к-рой кислород  $^{16}\text{O}$  замещен его тяжелыми изотопами  $^{17}\text{O}$  и  $^{18}\text{O}$ . Тяжелокислородная вода концентрируется одновременно с Т. в. при фракционной перегонке природной воды. Ее применяют для получения соединений с меченым кислородом (см. Меченых атомов метод в исследовании материалов).

Лит.: Суслов Б. Н. Тяжелая вода. М., 1958; Киршенбаум И. Тяжелая вода. Пер. с англ. М., 1953; Производство тяжелой воды. Пер. с англ. М., 1961.

Н. Д. Василега.

**ТЯЖЕЛЫЙ БЕТОН** — бетон с объемной массой 1800—2500 кг/м<sup>3</sup>. Основной и наиболее широко применяемый вид бетона. В пром. масштабах используется с 70-х гг. 19 в. Вяжущим для Т. б. обычно служат портланд-

цемент и его разновидности, заполнителями — щебень или гравий из плотных горных пород или искусственных материалов (металлургических шлаков, обожженных глини др.), песок кварцевый или полевошпатовый. Основн. характеристика Т. б. — прочность на сжатие, в соответствии с чем его подразделяют на марки 100, 150, 200, 300, 400, 500 и 600, однако можно получить Т. б. и значительно большей прочности (марка характеризует прочность на сжатие образцов через 28 суток твердения в естественных условиях). Прочность Т. б. зависит гл. обр. от водоцементного отношения и активности цемента. Из других св-в Т. б. наиболее важными являются водонепроницаемость (см. Водонепроницаемость) и морозостойкость. По водонепроницаемости Т. б. подразделяются на марки В-2, В-4, В-6, В-8 и В-12, характеризующие наибольшее давление воды, при к-ром еще не наблюдается просачивания воды на образцах, по морозостойкости — на марки 25, 50, 100, 150, 200 и 300, соответствующие количеству циклов попеременного замораживания и оттаивания, к-рые выдерживает образец без разрушения. Т. б. отличается плотной структурой, обеспечиваемой рациональным соотношением компонентов и тщательным уплотнением смеси. Для свежеприготовленного Т. б. — бетонной смеси — решающим показателем является удобоукладываемость — способность смеси заполнять форму изделия и уплотняться. Удобоукладываемость определяется водоцементным отношением, расходом цемента, водосодержанием и св-вами компонентов. Бетонную смесь готовят в стационарных или передвижных бетономешалках. Для изготовления (формования) изделий из Т. б. прибегают к вибрационной или безвибрационной технологии. По вибрационной технологии в заводских условиях применяют различные по принципу действия и мощности виброплощадки и вибромеханизмы, на стройках — глубинные и поверхностные ручные или механизированные вибраторы или виброблоки. По безвибрационной технологии.

используют центрифугирование, механический или пневматический набрызг (см. *Торкретбетон*, *Шприцбетон*). Получает распространение виброударный метод уплотнения (получения т. н. шокбетона). Твердение Т. б. ускоряют термообработкой (паропрогревом) или электрообработкой. Прочность подвергнутого такой обработке Т. б. через несколько часов достигает 70—80% марочной, для чего при естественном твердении требуется неделя. Св-ва Т. б. улучшают совершенствованием технологии приготовления и обработки бетонной смеси, а также введением минер. и хим. добавок, повышающих прочность, морозостойкость, водонепроницаемость и др. Т. б. применяют в жилищном, гражданском и пром. строительстве, при сооружении плотин и мостов. Наиболее широко Т. б. используют в виде сборного *железобетона*. К разновидностям Т. б. относятся также особо тяжелый и гидратный бетоны (см. *Баритобетон*, *Стальбетон*). Свойства Т. б. регламентируются ГОСТами 10180—74, 10181—62, 10060—62, 12730—67 и 13087—67.

*Лит.:* Д е с о в А. Е. Развитие технологии тяжелого бетона. В кн.: Развитие бетона и железобетона в СССР. М., 1969; Н е в и л л ь А. М. Свойства бетона. Пер. с англ. М., 1972. Н. И. Сытник.

**ТЯЖЕЛЫЙ СПЛАВ** — сплав, отличающийся высокой (не менее  $15 \text{ г/см}^3$ ) плотностью. Первые сплавы такого типа разработаны (1938) в США. К тяжелым относятся сплавы на основе вольфрама, содержащие по крайней мере один элемент VIII группы периодической системы, а также молибден, медь и др. Наибольшее распространение получили сплавы вольфрам — никель — медь и воль-

фрам — никель — железо с соотношением никель : медь — 2 : 1, никель : железо — от 7 : 3 до 5 : 5. В СССР выпускают Т. с. марок ВНМ, ВНЖ и ТС-5 (табл.). Сплавы отличаются высокими прочностью (при удовлетворительной пластичности), модулем упругости, коэфф. поглощения гамма-излучения, *дугостойкостью* и низким температурным коэфф. линейного расширения. Получают Т. с. смешиванием соответствующих *металлических порошков*, прессованием пихты и спеканием ее в среде осушенного водорода. Микроструктура Т. с. состоит из двух фаз: тугоплавкой — на основе вольфрама в виде округлых зерен и более легкоплавкой — фазы-связки, окружающей эти зерна. Т. с. относятся к *старевущим сплавам*, вследствие чего способны улучшения их св-в связаны с выбором оптимальных условий термической обработки после спекания (скорости охлаждения от т-ры спекания, т-ры и продолжительности *отжига*). Полуфабрикаты из Т. с. изготавливают в виде прутков, листов, проволоки и труб. Изделия получают прокаткой или *экструзией*. Т. с. используют для защиты от проникающей радиации, при изготовлении статических и динамических противовесов, термокомпенсаторов (в кремниевых полупроводниковых приборах), электр. контактов, масляных выключателей, электродов контактных сварочных машин, электроразрядных устройств, электровысодочного инструмента, кокилей для литья под давлением (см. также *Вольфрамовые сплавы*).

*Лит.:* Тугоплавкие материалы в машиностроении. Справочник. М., 1967; К о л е ц к и й Ч. В. Структура и свойства тугоплавких металлов. М., 1974; Современные композиционные материалы. Пер. с англ. М., 1970.

Р. В. Минакова.

#### Химический состав и свойства тяжелых сплавов

Марка сплава	Содержание элементов, %				$\rho, \text{г/см}^3$	$\sigma_{\text{в}}, \text{кгс/мм}^2$	$\delta, \%$	HRC
	W	Ni	Cu	Fe				
ВНМ	Основа	4,5—5,1	2,7—3,1	—	17,0	—	—	24—30
ВНЖ	»	6,8—7,4	—	3,0—3,4	16,6	70	3	20—30
ТС-5	»	5,0—7,0	—	2,7—5,0	17,0	80	3	20—30



**УГЛЕГРАФИТОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ** — материалы на основе природного или синтетического *графита*. К У. м. относятся конструкционные материалы (табл. 1, 2), углеграфитовые ткани (табл. 3), *пирографит*, нитевидный графит и др. У. м. отличаются достаточной мех. прочностью, хорошо выдерживают колебания т-ры. Если т-ра невысока (до 200° С), они стойки против воздействия химически агрессивных веществ и разрушаются только горячими растворами

Т а б л и ц а 1. Свойства конструкционных углеграфитовых материалов

Марка материала	Зольность, %	Пористость, %
ГМЗ	0,5	25
ГМЗ-МТ	0,1	15
ППГ	0,5	22
ВПП	—	16—18
МГ	0,5	30
АРВ	0,0001—0,01	30—32
ГЭ	До 0,5	30
ЭГ-0	0,1—0,15	27—30
ЭГ	—	13—30
ПГ-50	0,6	50
ВК-20	—	80—85

сильных окислителей. При т-ре 400—450° С У. м. заметно окисляются на воздухе. Стойкость У. м. против окисления при высоких т-рах повышают, внося пиролитические (пироуглеродные, пирографитовые) пленки, к-рые уменьшают *пористость* поверхностных слоев. С тугоплавкими металлами в вакууме У. м. начинают взаимодействовать при т-ре выше 1100° С, образуя *карбиды*; в дуговом разряде с азотом они образуют синильную к-ту, равновесная концентрация к-рой с повышением т-ры от 1640 до 2730° С возрастает от 1,9 до 23%. *Теплопроводность* в вакууме У. м. марок ГМЗ и ППГ с

Т а б л и ц а 2. Плотность особочистых конструкционных углеграфитовых материалов

Марка материала	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>
МПГ-6	1,72
МПГ-8	1,78
ГТМ	1,85—2,05
ГМЗ	1,65
ППГ	1,70
МГ	1,5

Примечание: Класс чистоты материалов ОСЧ-7-3.

Т а б л и ц а 3. Свойства углеграфитовых тканей

Марка ткани	Толщина, мм	Масса, 1 м <sup>2</sup> , г	Зольность, %	Содержание углерода, %	Предел прочности на разрыв, кг на 5 см ширины, не менее	
					Основа	Уток
УТМ-8 (углеродистая)	0,65—0,85	350—400	21	60	35—120	10—50
УТМ-3 (углеродистая)	0,65—0,85	350—400	21	60	30	15
УТМ-Б (углеродистая)	0,7	360	20	—	90—130	40—65
УТВ-3 (углеродистая)	0,65	—	20	83	50—130	10—40
УТВ-7 (углеродистая)	0,6	250	15	90	85—200	10—40
ТГН-2М (графитизированная)	0,58	250	5	96	65—110	10—20
ТГ-2 (графитизированная)	0,6	200—300	1,0	98,5	20—50	8—20
ТМП-1 (с пироуглеродным покрытием)	0,6	325	12	—	80—180	15—30
ТМП-2 (с пироуглеродным покрытием)	0,7	360	—	90	70—130	10—20

увеличением т-ры от 20 до 2500° С уменьшается с 100—180 до 15—35 ккал/м·ч·град. Скорость ползучести среднезернистых У. м. при т-ре 2830° С и напряжении 1,37 кгс/мм<sup>2</sup> составляет  $8 \cdot 10^{-5}$  сек<sup>-1</sup>. Электрическое сопротивление У. м. (6—15 ом·мм<sup>2</sup>/м) при т-ре 400—600° С снижается на 30%. Если т-ра выше 1000° С, оно пропорционально т-ре и составляет 9—16 ом·мм<sup>2</sup>/м при т-ре 2500° С. Кроме того, У. м. отличаются хорошими антифрикционны-

ми св-вами (табл. 4). У. м. получают дроблением и смешиванием в вибромельницах углеродистых материалов с последующим их термическим разложением и графитизацией конечного продукта, к-рую проводят при т-ре 2100—3000° С. Метод формирования изделий из У. м. обуславливает анизотропию их св-в. Так, при прошивном методе кристаллиты графита ориентируются параллельно направлению прессования, при использовании закрытых матриц — перпендикулярно этому направлению. Изделия из У. м. обрабатывают металлорежущим инструментом и ал-

Таблица 4. Свойства углеграфитовых материалов антифрикционных марок

Марка материала	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$\lambda$ (при т-ре 20° С), ккал/м·ч·град	$\alpha \cdot 10^{-6}$ (при т-ре 20—200° С), град <sup>-1</sup>	$E \cdot 10^{-5}$ , кгс/см <sup>2</sup>	$\sigma_{сж}$ , кгс/см <sup>2</sup>	$\sigma_{н}$ , кгс/см <sup>2</sup>	Твердость по Шору	Допустимая рабочая температура в газовой среде, °С	
								окислительной	восстановительной и нейтральной
АО-1500	1,65—1,70	20	5,0	1,6	1500—1800	600—800	60—65	350—400	1300—1500
АО-600	1,60—1,65	20	5,0	1,4	1100—1500	500—700	55—60	300—350	1200—1400
АГ-1500	1,70—1,80	50	5,0	1,3	800—1000	400—500	45—50	400—450	2300—2500
АГ-600	1,65—1,75	50	5,0	1,0	600—800	350—400	43—45	400—450	2300—2500
АО-1500-СО5	2,70—3,00	30	6—7	1,7	2600—2800	1000—1200	70—75	300	300
АО-1500-В83	2,60—2,90	30	6,5	1,7	2500—2700	900—1000	70—75	230	230
АМС-1	1,73—1,80	3—5	3—5	—	1500—2000	500—650	—	200	200
АМС-2	1,77—1,84	10—15	3—5	—	900—1100	250—350	—	200	200
АГПФ-300	1,90—1,93	50	3,5—4,5	—	800	250	—	300	300

Свойства монокристаллов модификаций углерода — алмаза и графита

Модификация углерода	$t_{пл}$ , °С	Упругость пара, мм рт. ст.	Теплота испарения, ккал/г-атом	Удельная теплоемкость, ккал/г-атом × град	Характеристическая т-ра, °С
Алмаз	—	—	170 (т-ра 20° С)	1,449 (т-ра 25° С)	1967
Графит	3767 (0,1 кбар)	$6,94 \cdot 10^{-11}$ (т-ра 1427° С);	170,45 (т-ра 25° С)	2,066 (т-ра 25° С)	2007 (  ) 487 (⊥)
	4827 (60 кбар)	$2,77 \cdot 10^{-7}$ (т-ра 1727° С); 1,44 (т-ра 2727° С)			

Примечание: || — параллельно оси  $a$ ; ⊥ — перпендикулярно оси  $a$ .

мазными материалами. Из У. м. изготавливают электроды дуговых печей, нагреватели, тигли, теплоизоляцию вакуумных и газонаполненных электропечей, теплообменники, абсорберы, ректификационные колонны, электролизные ванны, насосы, арматуру для хим. произ-ва и др. Кроме того, У. м. используют в узлах трения как *антифрикционный материал*, а также для создания высокопрочных и легких конструкций, эксплуатируемых в космосе, в условиях высоких т-р и т. д. На У. м. разработаны ГОСТ 4426-71; ТУ 48-01-4-70; 48-01-11-70; 48-01-70-71; 01-35-69; 01-58-69; 16-538. 014-68; ВТУ 608-59; ЦМТУ 01-15-67; 01-16-67 и др.

Лит.: Крылов В. Н., Вильк Ю. Н. Углеродистые материалы и их применение в химической промышленности. М.—Л., 1965; Филалов А. С. Формирование структуры и свойств углеродистых материалов. М., 1965; Веселовский В. С. Угольные и графитовые конструкционные материалы. М., 1966; Мармер Э. Н. Углеродистые материалы. Справочник. М., 1973; Рогайли М. И., Чалых Е. Ф. Справочник по углеродистым материалам. Л., 1974.

Э. Н. Мармер.  
**УГЛЕРОД** (Carboneum), С — хим. элемент IV группы *периодической системы элементов*; ат. н. 6, ат. м. 12,011. В соединениях проявляет степени окисления  $-4$ ,  $+2$  и  $+4$ . Природный У. состоит из стабильных изотопов  $^{12}\text{C}$  (98,892%) и  $^{13}\text{C}$  (1,108%). Кроме того, в верхних слоях атмосферы образуется радиоактивный изотоп  $^{14}\text{C}$  (с периодом полураспада 5569 лет) под воздействием нейтронов космического излучения на стабиль-

ный изотоп  $^{14}\text{N}$ . Получены  $^{10}\text{C}$ ,  $^{11}\text{C}$ ,  $^{14}\text{C}$  и  $^{15}\text{C}$  с периодами полураспада соответственно 19,1 сек, 20,4 мин, 5569 лет и 2,2 сек. У. известен с глубокой древности. Общее содержание У. в земной коре 0,14%. Свободный У. встречается в природе в незначительных количествах в виде *графита* и кристаллов *алмаза*. В связанном состоянии У. находится в земной коре в органических горючих ископаемых (углях, нефти, озокерите, битумах, асфальтах, природных газах, торфе, горючих сланцах) и в неорганических соединениях — *карбонатах*, входящих в состав многих минералов, в атмосфере и гидросфере (в виде углекислого газа), а также в органических соединениях биосферы. Свободный У. существует в двух основных аллотропных модификациях (табл.): графит со слоистой гексагональной кристаллической решеткой и периодами  $a = 2,461 \text{ \AA}$  и  $c = 6,708 \text{ \AA}$ , плотность его (рентгеновская)  $2,265 \text{ г/см}^3$ ; алмаз с кубической гранецентрированной решеткой и периодом  $a = 3,554 \text{ \AA}$ , плотность его (рентгеновская)  $3,515 \text{ г/см}^3$ . Известны также ромбоэдрическая модификация графита с периодами решетки  $a = 2,45 \text{ \AA}$  и  $c = 10,044 \text{ \AA}$ , плотность его (рентгеновская)  $2,265 \text{ г/см}^3$  и гексагональная модификация алмаза с решеткой типа вюрцита и периодами  $a = 2,52 \text{ \AA}$  и  $c = 4,12 \text{ \AA}$ , плотность его (рентгеновская)  $3,515 \text{ г/см}^3$ . Алмаз термодинамически ста-

Энтропия, ккал/г- атом·град	$\alpha$ , град $^{-1}$	$\lambda$ , ккал/м × ч·град	$\rho$ , ом·см	Сжимаемость, см $^3$ /дин	$E$ , кгс/мм $^2$
0,5918 (т-ра 27° С)	$1,5 \cdot 10^{-6}$ (т-ра 0—150° С)	835—2628 (т-ра 27° С)	$10^{12}$ — $10^{13}$ (т-ра 25° С)	$5,8 \cdot 10^{-12}$ (т-ра 25° С)	$(10,7—12,3) \cdot 10^4$ (т-ра 25° С)
1,3737 (т-ра 27° С)	$1,5 \cdot 10^{-6}$ [( $\parallel$ ), т-ра 0—150° С]; $28,3 \cdot 10^{-4}$ [( $\perp$ ), т-ра 0—150° С]	3473 [( $\parallel$ ), т-ра 27° С]  8,4 [( $\perp$ ), т-ра 27° С]	$10^{-4}$ [( $\parallel$ ), т-ра 27° С]  1,0 [( $\perp$ ), т-ра 25° С]	$500 \cdot 10^{-12}$ [( $\parallel$ ), т-ра 25° С]	$11,5 \cdot 10^4$ [( $\parallel$ ), т-ра 25° С]  $0,48 \cdot 10^4$ [( $\perp$ ), т-ра 25° С]

биден при высоком давлении. Тройная точка равновесия алмаз  $\rightleftharpoons$  графит  $\rightleftharpoons$  расплав соответствует  $t$ -ре  $4100\text{ К}$  и давлению  $125\text{ кбар}$ . При  $t$ -ре  $> 1000^\circ\text{С}$  и атмосферном давлении без доступа кислорода происходит самопроизвольное превращение алмаза в графит. Теплота этого превращения  $453,2 \pm 20\text{ кал/г-атом}$ . При давлении  $1\text{ мбар}$  и  $t$ -ре  $77\text{—}600\text{ К}$  зафиксирован переход в металлическое состояние. При взаимодействии с кислородом У. образует двуокись  $\text{CO}_2$  и окись  $\text{CO}$ . Двуокись У. — ангидрид угольной к-ты, образующей с металлами соли — карбонаты. Окись У. при взаимодействии с металлами образует карбонилы  $\text{M}_m(\text{CO})_n$ . Термической диссоциацией карбониллов получают дисперсные металлические порошки со сферической формой частиц. С серой У. образует соединения  $\text{CS}$ ,  $\text{CS}_2$  и  $\text{C}_3\text{S}_2$ . Наиболее устойчив из них сероуглерод  $\text{CS}_2$ . Элементы VIа группы периодической системы образуют с У. сложные неустойчивые соединения  $\text{CSe}$ ,  $\text{CTe}$  и  $\text{COS}$ . С галогенами У. образует бинарные соединения, простейшими из к-рых являются галогениды типа  $\text{CX}_4$ . Устойчивость этих соединений снижается в ряду от фтора к йоду. Смешанные галогениды нашли применение в технике. Фреон  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  используют в качестве хладагента, а в результате полимеризации тетрафторэтилена ( $\text{C}_2\text{F}_4$ ) и хлортрифторэтилена ( $\text{C}_2\text{ClF}_3$ ) получают теплостойкие материалы с хорошими антифрикционными и диэлектр. св-вами (фторопласты). В некоторых хим. соединениях сохраняется специфическая кристаллическая структура графита со слоистым каркасом атомов углерода. Известны такого рода соединения графита со щелочными металлами ( $\text{C}_8\text{M}$ ,  $\text{C}_{24}\text{M}$ ,  $\text{C}_{36}\text{M}$ ,  $\text{C}_{48}\text{M}$ ,  $\text{C}_{60}\text{M}$ ) и галогенами ( $\text{CF}$ ,  $\text{C}_4\text{F}$ ,  $\text{C}_8\text{Cl}$ ,  $\text{C}_8\text{Br}$  и др.). С большинством переходных металлов (кроме металлов VIII группы), а также с бором и кремнием У. образует устойчивые карбиды. Алмаз является наиболее твердым из природных и синтетических веществ, что обуславливается наличием в его решетке непрерывной тетраэдрической сетки жестких ковалентных  $sp^3$ -гибридных

связей (с расстоянием  $\text{C—C}$ , равным  $1,5445\text{ \AA}$ ). Вследствие этого монокристаллы алмаза и поликристаллические сростки (баллас или карбонадо) нашли применение при изготовлении абразивного, режущего, бурового инструмента и фильера. Соединяя в себе высокую *теплопроводность* и *электропроводность*, *жаропрочность*, *термостойкость* и химическую стойкость, графит служит основой конструкционных, антифрикционных, огнеупорных, электродных и электротехнических материалов, применяемых в дуговых металлургических печах, электролизерах, электр. печах сопротивления, теплообменниках, ядерных реакторах, узлах трения насосов и электр. машин и пр. Пром. метод произ-ва большинства углеграфитовых материалов заключается в высокотемпературной обработке углеродистых веществ. Сырье — обычно дробленый и прокаленный нефтяной кокс и каменноугольный лек, которые после дозирования и смешивания подвергают прессованию, *обжигу* (карбонизации) при  $t$ -ре  $1100\text{—}1300^\circ\text{С}$  и *графитизации* при  $t$ -ре  $\sim 3000^\circ\text{С}$ . Широко распространены *пирографит* — материал с высокой *анизотропией* св-в, получаемый в процессе термического разложения углеводородов на нагретой поверхности, и *стеклоуглерод*, образующийся в результате спец. термообработки терморезистивных пластиков. Разработан метод произ-ва угольных и графитизированных волокон и тканей, получаемых безокислительной термообработкой вискозы. Углеродистые ткани применяют в электронагревательных устройствах, при произ-ве углепластиков, в качестве теплоизоляции. В пром. масштабах выпускают разнообразные изделия из угольных и графитизированных материалов, пирографита и стеклоуглерода. См. также *Углеграфитовые материалы*.

Лит.: Филалков А. С. Формирование структуры и свойств углеграфитовых материалов. М., 1965; Вяткин С. Е. (и др.). Ядерный графит. М., 1967; Шуллов С. В. Физика углеграфитовых материалов. М., 1972; Рогойлин М. И., Чалых Е. Ф. Справочник по углеграфитовым материалам. Л., 1974; Уббелодде А. Р., Льюис Ф. А. Графит и его кристаллические соединения. Пер. с англ. М., 1965; Банди Ф. Прямое превращение графита в алмаз в аппарате статического давления. В кн.: Новые ма-

**УГЛЕРОДИСТАЯ СТАЛЬ** — сталь, содержащая углерод (до 2%) наряду с др. примесями. В отличие от чистых *железоуглеродистых сплавов* содержит, кроме железа и углерода, постоянные примеси (марганец, кремний, серу, фосфор, кислород, азот, водород) и случайные примеси (хром, никель, медь и др.), вносимые исходными шихтовыми материалами или обусловленные особенностями производства. Бывает низко- (до 0,3% С), средне- (0,3—0,5% С) и высокоуглеродистой (более 0,5% С). В соответствии с *диаграммой состояния железо — углерод* У. с. подразделяют на доэвтектоидные (0,02—0,8% С) с феррито-перлитной структурой (см. *Феррит*, *Перлит* в металловедении), эвтектоидные (0,8% С) с перлитной структурой и заэвтектоидные (0,8—2% С), структура к-рых состоит из перлита и вторичного *цементита*. Различают У. с. спокойную (см. *Спокойная сталь*), полуспокойную (см. *Полуспокойная сталь*) и кипящую (см. *Кипящая сталь*). Кипящая сталь

содержит больше кислорода и уступает по качеству спокойной и полуспокойной стали. К У. с. относятся *конструкционные стали*, применяемые для изготовления деталей машин и механизмов, *инструментальные стали*, из к-рых изготовляют режущий, измерительный и штамповый инструмент, и стали специальн. назначения (*турбокомпрессоростроительная сталь*, *мостостроительная сталь*, *автоматная сталь*). Конструкционные углеродистые стали подразделяют на стали обыкновенного качества и *качественные стали*, инструментальные углеродистые стали — на качественные и высококачественные. Качество стали определяется прежде всего содержанием вредных примесей (серы, фосфора), а также *плотностью*, однородностью структуры, чистотой, содержанием *неметаллических включений*, наружными и внутренними дефектами (см. *Дефекты металлов*), газонасыщенностью, величиной зерна и др. и зависит от способа выплав-

Таблица 1. Химический состав углеродистых (конструкционных обыкновенного качества) сталей

Марка стали	Содержание элементов, %				
	C	Mn	Si	P	S
				не более	
БСт.0	Не более 0,23	—	—	0,07	0,03
БСт.1кп	0,06—0,012	0,25—0,50	Не более 0,25	0,04	0,05
БСт.1пс	0,06—0,012	0,25—0,50	0,05—0,17	0,04	0,05
БСт.1сп	0,06—0,012	0,25—0,50	0,12—0,30	0,04	0,05
БСт.2кп	0,09—0,15	0,25—0,50	Не более 0,07	0,04	0,05
БСт.2пс	0,09—0,15	0,25—0,50	0,05—0,17	0,04	0,05
БСт.2сп	0,09—0,15	0,25—0,50	0,12—0,30	0,04	0,05
БСт.3кп	0,14—0,22	0,30—0,60	Не более 0,07	0,04	0,05
БСт.3пс	0,14—0,22	0,40—0,65	0,05—0,17	0,04	0,05
БСт.3сп	0,14—0,22	0,40—0,65	0,12—0,30	0,04	0,05
БСт.3Гпс	0,14—0,22	0,80—1,10	Не более 0,15	0,04	0,05
БСт.4кп	0,18—0,27	0,40—0,70	Не более 0,07	0,04	0,05
БСт.4пс	0,18—0,27	0,40—0,70	0,05—0,17	0,04	0,05
БСт.4сп	0,18—0,27	0,40—0,70	0,12—0,30	0,04	0,05
БСт.5пс	0,28—0,37	0,50—0,80	0,05—0,17	0,04	0,05
БСт.5сп	0,28—0,37	0,50—0,80	0,15—0,35	0,04	0,05
БСт.5Гпс	0,22—0,30	0,80—1,20	Не более 0,15	0,04	0,05
БСт.6пс	0,38—0,49	0,50—0,80	0,05—0,17	0,04	0,05
БСт.6сп	0,38—0,49	0,50—0,80	0,15—0,35	0,04	0,05

Примечания: 1. Допускается не более 0,30% Cr, 0,30% Ni, 0,30% Cu и 0,08% As.  
2. В марках стали буквы кп, пс и сп обозначают соответственно сталь кипящую, полуспокойную и спокойную.

ки, раскисления и разливки, поверхностной зачистки слитков и заготовок, механической обработки в горячем состоянии, термической обработки и контроля на разных стадиях произ-ва. Конструкционную сталь обыкновенного качества поставляют по мех. св-вам (группа А), хим. соста-

Таблица 2. Химический состав углеродистых (конструкционных качественных) сталей

Марка стали	Содержание элементов, %			
	C	Mn	Si	Cr, не более
05кп	Не более 0,06	Не более 0,40	Не более 0,03	0,10
08кп	0,05—0,11	0,25—0,50	Не более 0,03	0,10
08пс	0,05—0,11	0,35—0,65	0,05—0,17	0,10
08	0,05—0,12	0,35—0,65	0,17—0,37	0,10
10кп	0,07—0,14	0,25—0,50	Не более 0,07	0,15
10пс	0,07—0,14	0,35—0,65	0,05—0,17	0,15
10	0,07—0,14	0,35—0,65	0,17—0,37	0,15
15кп	0,12—0,19	0,25—0,50	Не более 0,07	0,25
15пс	0,12—0,19	0,35—0,65	0,05—0,17	0,25
15	0,12—0,19	0,35—0,65	0,17—0,37	0,25
20кп	0,17—0,24	0,25—0,50	Не более 0,07	0,25
20пс	0,17—0,24	0,35—0,65	0,05—0,17	0,25
20	0,17—0,24	0,35—0,65	0,17—0,37	0,25
25	0,22—0,30	0,50—0,80	0,17—0,37	0,25
30	0,27—0,35	0,50—0,80	0,17—0,37	0,25
35	0,32—0,40	0,50—0,80	0,17—0,37	0,25
40	0,37—0,45	0,50—0,80	0,17—0,37	0,25
45	0,42—0,50	0,50—0,80	0,17—0,37	0,25
50	0,47—0,55	0,50—0,80	0,17—0,37	0,25
55	0,52—0,60	0,50—0,80	0,17—0,37	0,25
58 (55п)	0,55—0,63	Не более 0,20	0,10—0,30	0,15
60	0,57—0,65	0,50—0,80	0,17—0,37	0,25
65	0,62—0,70	0,50—0,80	0,17—0,37	0,25
70	0,67—0,75	0,50—0,80	0,17—0,37	0,25
75	0,72—0,80	0,50—0,80	0,17—0,37	0,25
80	0,77—0,85	0,50—0,80	0,17—0,37	0,25
85	0,82—0,90	0,50—0,80	0,17—0,37	0,25
60Г	0,57—0,65	0,70—1,00	0,17—0,37	0,25
65Г	0,62—0,70	0,90—1,20	0,17—0,37	0,25
70Г	0,67—0,75	0,90—1,20	0,17—0,37	0,25

Примечания: 1. Допускается не более 0,040% S, не более 0,035% P и не более 0,08% As. 2. Остаточное содержание меди и никеля не должно превышать 0,25% каждого.

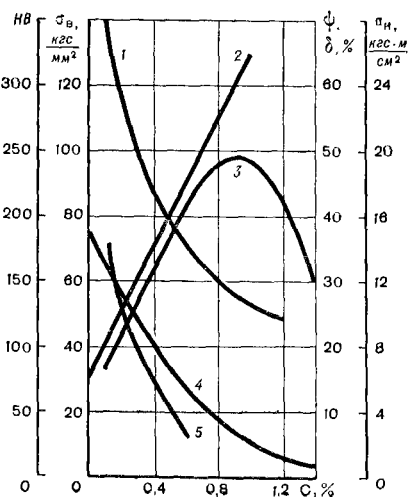
ву (группа Б) и по мех. св-вам и хим. составу (группа В). Хим. состав стали группы В должен соответствовать нормам для стали группы Б (табл. 1 на с. 607), за исключением нижнего предела по содержанию углерода. Отклонение от нижнего предела по содержанию углерода не является браковочным признаком. В зависимости от нормируемых показателей сталь каждой группы подразделяют на категории: группа А — 1, 2 и 3; группа Б — 1 и 2; группа В — 1, 2, 3, 4, 5 и 6. К группе А относятся стали марок Ст. 0, Ст. 1, Ст. 2, Ст. 3, Ст. 4, Ст. 5 и Ст. 6; к группе Б — стали марок БСт.0, БСт.1, БСт.2, БСт.3, БСт.4, БСт.5 и БСт.6; к группе В — стали марок ВСт.1, ВСт.2, ВСт.3, ВСт.4, ВСт.5 и ВСт.6. Качественная конструкционная сталь (табл. 2) бывает горячекатаной, ковальной, калиброванной и круглой со спец. отделкой поверхности (серебрянка). Такая сталь по мех. св-вам бывает 1-й, 2-й, 3-й, 4-й и 5-й категорий. Качественную конструкционную сталь в зависимости от назначения подразделяют

Таблица 3. Термическая обработка и свойства углеродистых (конструкционных качественных) сталей

Марка стали	Термическая обработка	$\sigma_{\text{т}}$ , кгс/мм <sup>2</sup>	$\sigma_{\text{в}}$ , кгс/мм <sup>2</sup>	$\sigma_{\text{с}}$ , %	$\psi$ , %	$\sigma_{\text{Н}}$ , кгс/см <sup>2</sup>
08	Нормализация	20	33	33	60	—
10	— » —	21	34	31	55	—
15	— » —	23	38	27	55	—
20	— » —	25	42	25	55	—
25	— » —	28	46	23	50	9
30	— » —	30	50	21	50	8
35	— » —	32	54	20	45	7
40	— » —	34	58	19	45	6
45	— » —	36	61	16	40	5
50	— » —	38	64	14	40	4
55	— » —	39	66	13	35	—
60	— » —	41	69	12	35	—
65	— » —	42	71	10	30	—
70	— » —	43	73	9	30	—
75	Закалка + отпуск	90	110	7	30	—
80	То же	95	110	6	30	—
85	— » —	110	115	6	30	—
60Г	Нормализация	42	71	11	35	—
65Г	— » —	44	75	9	—	—
70Г	— » —	46	80	8	—	—

на группы: для горячей обработки давлением, для холодной мех. обработки по всей поверхности и для холодного волочения (подкат). Сталь поставляют без термической обработки, термически обработанной и нагартованной. Мех. св-ва качественных конструкционных У. с. (табл. 3) зависят в основном от содержания углерода. С повышением его содержания увеличиваются *твердость и прочность*, уменьшаются *пластичность и ударная вязкость* (рис.). Инструментальные качественные стали (табл. 4) изготавливают марок У7, У8, У8Г, У9, У10, У11, У12 и У13; инструментальные высококачественные стали — марок У7А, У8А, У9А, У10А, У11А, У12А и У13А. У. с. выплавляют в конверторах, мартеновских и электр. печах. Поставляют в виде проката (листового и сортового), гнутых профилей, проволоки и труб. В мартеновском процессе применяются кислород и природный газ, внедряется непрерывная разливка стали. Чистоту и однородность У. с. улучшают применением хим. и мех. закаливания стали при разливке, заменой кипящих сталей полуспокойными. Основные виды обработки сталей — прокатка, волочение,ковка и штампование. Эффективность при-

Зависимость относительного сужения (1), твердости (2), предела прочности на растяжение (3), относительного удлинения (4) и ударной вязкости (5) углеродистых сталей от содержания углерода.



менения стального проката повышают, внедряя экономичные профили, улучшая качество стали, получая прокат с упрочняющей термической и *термомеханической обработкой* в потоке прокатки, производя *калиброванную сталь* и др. У. с. используют в машиностроении, строительстве и др. отраслях пром-сти. Марки

Таблица 4. Химический состав углеродистых (инструментальных) сталей

Марка стали	Содержание элементов, %				
	C	Mn	Si	P	S
				не более	
У8	0,75—0,84	0,20—0,40	0,15—0,35	0,035	0,030
У8Г	0,80—0,90	0,35—0,60	0,15—0,35	0,035	0,030
У9	0,85—0,94	0,15—0,35	0,15—0,35	0,035	0,030
У7А	0,65—0,74	0,15—0,30	0,15—0,35	0,030	0,020
У8А	0,75—0,84	0,15—0,30	0,15—0,35	0,030	0,020
У8ГА	0,80—0,90	0,35—0,60	0,15—0,35	0,030	0,020
У9А	0,85—0,94	0,15—0,30	0,15—0,35	0,030	0,020
У10А	0,95—1,04	0,15—0,30	0,15—0,35	0,030	0,020
У11А	1,05—1,14	0,15—0,30	0,15—0,35	0,030	0,020
У12А	1,15—1,24	0,15—0,30	0,15—0,35	0,030	0,020
У13А	1,25—1,35	0,15—0,30	0,15—0,35	0,030	0,020

Примечания: 1. В стали марок У8Г и У8ГА буква Г указывает на повышенное содержание марганца. 2. Содержание серы в стали, полученной методом электрошлакового переплава, не должно превышать 0,015%.

и хим. состав конструкционной стали обыкновенного качества, стали конструкционной качественной и инструментальной приведены соответственно в ГОСТах 380—71; 1050—74 и 1435—74.

Лит.: К а щ е н к о Г. А. Основы металлургии. М.—Л., 1959; Гуляев А. И. Металловедение. М., 1968; Попов Д. Н. Повышение эффективности металлургического производства. М., 1972.

В. А. Харченко.

**УГЛЕРОДИСТЫЕ МАТЕРИАЛЫ** — материалы на основе углерода. К У. м. относятся алмаз, стеклоуглерод, а также антрациты, нефтяной, литейный и пековый кокс, широклерод, сажа и др. Антрациты (ископаемые угли) содержат 93,5—97,0% С, 1—3% Н, 1,5—2,0% О и N. Коксы (углеродистые остатки) получают сухой перегонкой каменного угля, нефти,

пека и др. Пироуглерод — высокоориентированный материал, получаемый осаждением из газобразной фазы при  $t = 1000-1200^\circ \text{C}$ . У него резко выраженная *анизотропия* тепловых и электрических св-в. Сажа (табл.) состоит из кристаллитов, где атомы упорядочены только в двух направлениях, лежащих в плоскости слоя. В этой плоскости расстояние между атомами такое же ( $1,42 \text{ \AA}$ ), как и у *графита*, расстояние же между слоями у сажи больше ( $3,45-3,70 \text{ \AA}$ ), чем у графита. У. м. используют в качестве энергетического топлива, при изготовлении красок, резины, для получения *углеграфитовых материалов* и др.

Лит.: Филалков А. С. Формирование структуры и свойств углеграфитовых материалов. М., 1965; Веселовский В. С. Угольные и графитовые конструкционные материалы. М., 1966; Уббеллоде А. Р., Льюис Ф. А. Графит и его кристаллические соединения. Пер. с англ. М., 1965; Химические и физические свойства углерода. Пер. с англ. М., 1969. Э. Н. Мармер.

**УДАРНАЯ ВЯЗКОСТЬ** — свойство, характеризующее сопротивление материала разрушению при ударном приложении нагрузки. Оценивается работой разрушения надрезанного образца при испытании ударным изгибом на маятниковом копре. Эта работа равна разнице между запасенной энергией (определяемой исходным подъемом маятника  $h_1$ ) и энергией, оставшейся после разрушения образца (определяемой по подъему маятника  $h_2$ ), т. е.  $A_H = Gh_1 - Gh_2$ , где  $G$  — масса маятника. Полученное

значение работы делят на площадь поперечного сечения образца, получая удельную У. в. ( $a_H$ ). Иногда (при испытании инструментальных материалов) образец не надрезают. Работа разрушения состоит из работы макропластического деформирования образца до возникновения на дне надреза *трещины*, к-рую обычно наз. работой зарождения трещины и обозначают  $a_1$ , и работы окончательного разрушения образца после зарождения трещины (в эту работу входит работа микропластического деформирования при распространении трещины и макропластического деформирования, потраченная на долом образца), к-рую обычно наз. работой распространения трещины и обозначают  $a_p$ , т. е.  $a_H = a_1 + a_p$ . Определение У. в. применяют как метод оценки *надежности материала*. Поскольку в реальных материалах всегда возможны и практически даже неизбежны дефекты и несплошности (трещины, *волосовины* и др.), работа разрушения чаще всего важнее работы зарождения трещины. Вследствие этого *конструкционная прочность* чаще всего определяется работой разрушения образца. Ударные испытания используют не только для оценки У. в. в данных условиях (т-ры и др.), но и для определения порога хладноломкости (см. *Хладостойкость*), при к-ром У. в. резко снижается (в результате уменьшения работы разрушения до нулевого значения) вследствие изменения характера разрушения. Испытание на У. в. объединяют с изучением излома (см. *Фрактографический анализ*). У. в.

**Химический состав сажи (углеродистого материала)**

Марка сажи	Содержание компонентов, %				
	С	Н	S	O	Минеральный остаток
ДГ-100 (канальная)	94,84	0,88	0,01	4,25	0,02
ДГ-100 (канальная, графитизированная)	99,67	0,20	0	0,10	0,03
ДМГ-80 (антраценовая)	94,70	0,95	0,58	3,75	0,02
ТМ-70	97,33	0,45	0,80	1,22	0,20
ТМ-50	98,60	0,36	0,45	0,44	0,15
ТМ-30	98,40	0,68	0,41	0,36	0,15
ТМ-15 (ламповая)	99,00	0,48	0,23	0,14	0,10
Тег-10 (термическая)	99,30	0,45	0,62	0,08	0,15



зависит от структурного состояния. В частности, чем выше прочность, тем ниже  $U_v$  в. (см. *Высокопрочная сталь*). Сера (и нек-рые др. элементы), образуя *неметаллические включения*, снижает  $U_v$  в., особенно если образец вырезают поперек прокатки. Повышение порога хладноломкости и увеличение доли хрупкой составляющей в изломе снижают ударную вязкость. Если испытания проводят выше порога хладноломкости, влияние этих факторов на  $U_v$  в. незначительно.

*Лит.:* Давиденков Н. Н. Динамические испытания металлов. М.—Л., 1936; Гуляев А. П. Ударная вязкость и хладноломкость конструкционной стали. М., 1969; Ударные испытания металлов. Пер. с англ. М., 1973. А. П. Гуляев. **УДАРНАЯ ПРОЧНОСТЬ** — прочность материала при кратковременной нагрузке ударного характера; вид *динамической прочности*. Определяет сопротивление деформированию (разрушению) при кратковременных (порядка  $10^{-3}$  сек) нагрузках высокой интенсивности. Действие таких нагрузок характеризуется волновым характером их распространения и вследствие этого нестационарным распределением по объему материала, а также его высокоскоростным деформированием, к-рое связано с повышением прочностных характеристик материала (предела *текучести*, предела *прочности*). *Пластичность* элемента конструкции при ударном нагружении вследствие неравномерного распределения напряжений и их концентрации в отдельных областях ниже, чем при статическом (см. *Конструкционная прочность*).  $U_v$  п. элемента конструкции повышают рациональным конструированием, обеспечивающим более равномерное распределение напряжений по объему материала.

*Лит.:* Орленко Л. П. Поведение материалов при интенсивных динамических нагрузках. М., 1964; Волощенко-Климович Ю. А. Динамический предел текучести. М., 1965.

Г. В. Степанов.

**УЛУЧШЕНИЕ** в термоброботке — закалка стали на мартенсит и последующий высокотемпературный отпуск. Применяется при обработке *конструкционной стали*, содержащей от 0,35 до 0,60% С, для к-рой *закалку* осуществляют от  $t_{\text{тр}}$ , лежащей на 30—50° С выше  $A_{c3}$  (см. *Диаграмма состояния*

*железо — углерод*). *Отпуск* после закалки проводят при  $t$ -рах, близких к 600° С. Закалочной средой служит вода или масло. Конструкционные стали, подвергаемые  $U_v$ , наз. *улучшаемыми*, в отличие от сталей, подвергаемых *цементации*, к-рые обычно наз. *цементуемыми*. При закалке образуются *мартенсит* и остаточный *аустенит*, количество к-рого невелико, поскольку мартенситные точки конструкционных сталей лежат отпосительно высоко. Кроме того, в стали после закалки нек-рое количество углерода (до 0,2%) связано с ее структурными несовершенствами. При высокотемпературном отпуске мартенсит и остаточный аустенит распадаются, из метастабильных карбидных фаз низкого отпуска и в результате взаимодействия с железом углерода, связанного на ранних стадиях отпуска с дефектами кристаллического строения, образуется *цементит*. Вследствие этого структура доэвтектоидной стали состоит из частично разупрочненного *феррита* и цементита, кристаллы к-рого имеют форму коротких пластинок с округленными краями (т. н. зернистый *сорбит* отпуска). Отсутствие значительных внутренних напряжений в феррите и специфическая форма цементитных частиц обеспечивают высокую *ударную вязкость* стали и большую *пластичность* при сохранении достаточной *прочности*. Так, после  $U_v$  конструкционной углеродистой стали, содержащей около 0,45% С и обычное для конструкционных легированных сталей количество металлургических примесей, ее предел прочности на растяжение составляет 80 кгс/мм<sup>2</sup>, условный предел *текучести* 65 кгс/мм<sup>2</sup>, относительное удлинение 16%, ударная вязкость 10 кгс·м/см<sup>2</sup>. Изделия при  $U_v$  закаливают насквозь, чтобы избежать образования в сердцевине структуры пластинчатого сорбита с избыточным ферритом, приводящей к ухудшению прочностных и пластических св-в по сравнению со структурой зернистого сорбита.  $U_v$  осуществляют в автоматизированных закаочно-отпускных агрегатах; для мелких изделий используют и др.

оборудование. *Легирование* резко повышает прочностные св-ва стали после У., сохраняя достаточно высокие показатели пластичности. Повышение прочностных характеристик обусловлено сохранением до более высоких т-р отпуска карбидных *дисперсных включений*, а также *упрочнением феррита* в результате образования легирующим элементом *твердого раствора* замещения.

Лит.: Гуляев А. П. Термическая обработка стали. М., 1960; Металловедение и термическая обработка стали. Справочник, т. 1. М., 1961. М. В. Белоус.

**УЛЬТРАЗВУКОВАЯ ДЕФЕКТΟΣКОПИЯ** (от лат. ultra—сверх)—дефектоскопия, основанная на использовании упругих колебаний гл. обр. ультразвуковой частоты (выше  $2 \cdot 10^4$  гц); разновидность *акустической дефектоскопии*. Осн. методы У. д.: эхометод, теневой, зеркально-теневой, резонансный, велосиметрический и эмиссионный. Наиболее распространен эхометод, но к-рому регистрируют интенсивность и время поступления отраженных от дефекта эхосигналов на экране электроннолучевой трубки (см. также *Эхометод дефектоскопии*). Теневой метод основан на ослаблении дефектами интенсивности ультразвуковых колебаний (см. также *Теневой метод дефектоскопии*). По зеркально-теневому методу наличие дефекта фиксируют, определяя уменьшение или исчезновение сигнала, отраженного от противоположной (по отношению к излучателю и приемнику колебаний) поверхности изделия. Этим методом контролируют качество рельсов, подшипников, а также изделий из *биметаллических материалов*. Резонансный метод основан на возбуждении в изделии ультразвуковых колебаний и определении частоты, на к-рой возникает их резонанс (см. также *Резонансный метод дефектоскопии*). Велосиметрический метод, к-рый относят к методам акустической дефектоскопии, основан на измерении скорости распространения и амплитуды ультразвуковых волн в зоне расположения дефектов изделия (см. также *Велосиметрический метод дефектоскопии*). Эмиссионный метод состоит в регистрации ультразвуко-

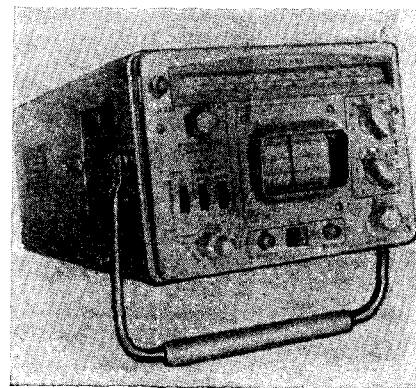
вых колебаний, распространяющихся в изделии при пластическом деформировании и возникновении *микротрещин*. Колебания улавливают с помощью искателей, наиболее распространенные из к-рых эксплуатируют на частоте 1—3 Мгц. Для У. д. используют ультразвуковые дефектоскопы (рис., табл.), состоящие из генератора электр. импульсов, пьезопреобразователя, усилителя электр. колебаний и индикатора. В пьезо-

Характеристика ультразвуковых дефектоскопов

Марка дефектоскопа	Частотный диапазон, Мгц	Максимальная глубина обнаружения дефекта, мм	Масса, кг
УДМ-1М	0,8—5,0	2500	12,5
ДУК-66	0,62—10,0	10 000	24,5
ДУК-66П	0,6—10,0	2500	9,0
ДУК-13ИМ	1,8—2,5	600	4,0
ДСК-1	0,65—10,0	—	25,0
УКБ-1М	0,025—0,15	—	15,0
«Кварц-6»	2,5—5,0	2—50	4,5

преобразователе с помощью пьезоэлемента (см. *Пьезоэлектрические материалы*) электр. колебания преобразуются в механические той же частоты. В качестве пьезоэлементов

Ультразвуковой дефектоскоп ДУК-66П, используемый для ультразвуковой дефектоскопии.



используют сегнетовую соль (см. *Сегнетоэлектрические материалы*), кварц, турмалин, титанат бария, цирконат титаната свинца и другие. Созданы и другие преобразователи электр. колебаний в механические, напр. магнитострикционные. Эффективность пьезопреобразователя характеризуется чувствительностью пьезоэлемента и зависит от надежности контакта между приемником и исследуемым изделием. Для улучшения контакта используют переходные среды — пасты, жидкости, водные эмульсии и др. Если контролю подвергают изделия с шероховатой поверхностью, применяют пьезопреобразователи с гидравлическими подушками — мягкими резиновыми оболочками, заполненными маслом. Различают ультразвуковые дефектоскопы гл. обр. с непрерывным излучением (теневые), импульсные, резонансные и с видимым изображением дефектов. Принцип действия дефектоскопов с непрерывным излучением основан на том, что дефекты типа *трещин* или полостей препятствуют прохождению ультразвуковых колебаний от излучателя сквозь исследуемое изделие. В результате за дефектами возникает т. н. «акустическая тень», что и фиксирует индикатор усилителя, ко входу к-рого подключен искатель. В импульсных дефектоскопах используется св-во ультразвуковых колебаний отражаться от препятствий — границ раздела двух сред. Отраженные волны принимают с помощью искателя, усиливают и подают на индикатор. Импульсными дефектоскопами определяют размеры и место расположения дефектов; ими удобно контролировать изделия, доступ к к-рым возможен только с одной стороны. Действие резонансных дефектоскопов основано на регистрации акустического резонанса, возникающего при условии, что четверть длины ультразвуковой волны кратна толщине исследуемого изделия и в нем образуются стоячие волны. В дефектоскопах с видимым изображением дефекта, отличающихся высокой разрешающей способностью, используют преим. фотодиффузионный принцип.

Лит.: Гершгал Д. А., Фридман В. М. *Ультразвуковая аппаратура промышленного назначения*. М., 1967; Гурвич А. К., Ермолов И. Н. *Ультразвуковой контроль сварных швов*.

Н., 1972; *Ультразвуковые методы исследования дислокаций*. Пер. с англ. М., 1963.

А. А. Россонинский, П. Т. Юцак.

**УЛЬТРАМАРИН** (от лат. *ultramarinus* — заморский) — минеральная краска, представляющая собой алюмосиликат натрия, содержащий связанную серу. Различают У. природный и синтетический. Природный У. ( $\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{S}_4\text{O}_{24}$ ) встречается в виде лазоревого камня (ляпис-лазурь), используемого гл. обр. для украшений. Примерный состав синтетического У.  $\text{Na}_6\text{Al}_4\text{Si}_6\text{S}_4\text{O}_{24}$ , он содержит  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ , S и  $\text{SO}_3$ . Цвет его (синий, красный, фиолетовый, зеленый) зависит гл. обр. от хим. состава и условий получения. Свето-, воздухо- и щелочестоек, стоек к действию извести, высоких т-р, не ядовит, легко разрушается растворами к-т с выделением сероводорода. Укрывистость (кроющая способность) и интенсивность (способность придавать свой цвет смесям красок) низкие, маслосъемкость (количество масла, необходимое для получения красочной пасты) средняя или низкая. При смешивании У. с медными и свинцовыми пигментами могут образоваться черные *сульфиды*, загрязняющие краску. Прокаливанием в печи смеси *каолина*, безводных *сульфата* и *карбоната* натрия, серы и древесного угля при т-ре 800—900° С получают зеленую краску. Для получения синего цвета зеленую краску окисляют в процессе охлаждения печи воздухом. После охлаждения массу промывают, размалывают и классифицируют. Нагревая смесь синей краски с 5% хлорида аммония или смешивая синюю и розовую краски, получают краску фиолетовую. Розовую краску готовят обработкой богатой кремнеземом синей краски хлористым водородом при т-ре 150—180° С в окислительной среде. Синтетический У. выпускают марок: УХК — для произ-ва художественных красок, УС — для сахарного произ-ва, УМ — для произ-ва масляных красок, УМ-2 и УМ-3 — для малярных работ. Его используют в произ-ве резины, пластмасс, бумаги и тканей; в пищевых продуктах он устраняет желтый оттенок. На У. действует ГОСТ 13483—68.

Лит.: Якубович С. В. Испытания лакокрасочных материалов и покрытий. М.—Л., 1952; Белецкий Е. Ф., Рискин И. В. Химия и технология пигментов. Л., 1974; Шампетье Г., Рабата Г. Химия лаков, красок и пигментов, т. 2. Пер. с франц. М., 1962; Пэйн Г. Ф. Технология органических покрытий, т. 2. Пер. с англ. Л., 1963.

Е. П. Сидоров.

## УЛЬТРАМИКРОХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

— анализ хим. состава малых абсолютных количеств вещества при обычных концентрациях его в растворе. При У. а. объем раствора составляет  $10^{-3}$ – $10^{-5}$  мл, содержание вещества в нем  $10^{-6}$ – $10^{-9}$  г, концентрация  $10^{-1}$ – $10^{-3}$  г/экв/л. У. а. применяют с конца первой половины 20 в. Осуществляют его обычными хим., физ. и физико-хим. методами с применением спец. аппаратуры. Для манипулирования с малыми объемами растворов и осадков используют микроманипуляторы (рис.) и микроскопы. Различают У. а. качественный и количественный. В качественном У. а. (см. *Качественный анализ*) катионы и анионы обнаруживают осаждением в микроконусах или образованием окрашенных веществ в колориметрическом капилляре, а также методом микрокристаллоскопии, в к-ром изучают форму и оптические св-ва кристаллов. Для разделения элементов прибегают к осаждению, дистилляции, электролизу, экстракции, методам хроматографии (см. *Хроматографический анализ*) и др. Количественный У. а. (см. *Количественный анализ*) выполняют с помощью осн. методов аналитической химии. Главные компоненты анализируемого вещества определяют титриметрически (см. *Титриметрический анализ*), хим. элементы-примеси — чаще всего методами *фотометрического анализа*. Для взятия навесок образца применяют ультрамикровесы, для титрования — микроконусы и микрокапилляры; фотометрические определения проводят в капиллярных кюветках, применяя микрофотокolorиметры на основе микроскопа. Развиваются физ. методы У. а. — эмиссионный *спектральный анализ*, *рентгеноспектральный ана-*

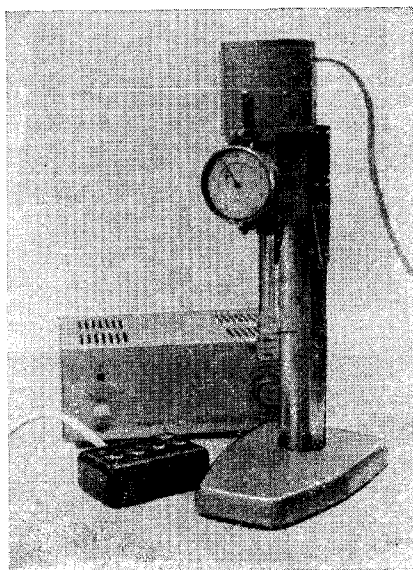
*лиз*, *масс-спектральный анализ* и др. Применение электронного микроскопа дает возможность повысить чувствительность обнаружения хим. элементов до  $10^{-15}$  ÷  $10^{-19}$  г. У. а. применяют при исследовании включений в металлах, минералах и сплавах, изучении св-в пленок, покрытий, искусственных радиоактивных элементов и т. п. С помощью У. а. решают задачи, к-рые невозможно решить методами *микрохимического анализа*.

Лит.: Коренман И. М. Введение в количественный ультрамикрoанализ. М., 1963; Алимарин И. П., Петрикова М. Н. Качественный и количественный ультрамикрoхимический анализ. М., 1974; Кирк П. Количественный ультрамикрoанализ. Пер. с англ. М., 1952; Тёльг Г. Элементный ультрамикрoанализ. Пер. с англ. М., 1973.

М. М. Тананайко.

**УЛЬТРАФАРФОР** (от лат. *ultra* — сверх и *фарфор*) — керамический высокочастотный электроизоляционный материал с повышенным содержанием окиси алюминия. В СССР наиболее широко используют У. марок УФ-46, УФ-53 и УФ-61 (табл. 1). У. отличается плотной однородной микроструктурой (см. *Микроструктура керамики*), состоящей в основном из мелких кристаллов альфа-корунда

Микроманипулятор, используемый в ультрамикрoхимическом анализе.



и стеклофазы. По сравнению с электротехническим фарфором У. обладает большими прочностью, термостойкостью, хим. стойкостью, твердостью, низкими диэлектрическими потерями в широком интервале т-р и частот (табл. 2). Сырьем для изготовления У. служат технический глинозем, электроплавленный корунд, щелочноземельные и др. окислы. Для придания пластичности в состав сырьевой массы вводят огнеупорные глины с большой связующей способностью. Однородность и дисперсность сырья повышают тонким вибрационным или мокрым помолом (до размера частиц 2,5—5 мкм). Заготовки изделий из У. марок УФ-46 и УФ-53 получают пластическим формованием массы, протяжкой ее через муштак или прессованием в формах. Заготовки изделий из У. марки УФ-61 изготавливают прессованием массы в металлических формах или горячим шликерным литьем под давлением. Затем заготовки подвергают мех. обработке во влажном или в высушенном состоянии и спекают. Заготовки из У. марок УФ-46 и УФ-53 спекают при т-ре 1350—1390° С, а из У. марки УФ-61 — при т-ре 1600—1650° С. Если необ-

ходимо, спеченные изделия шлифуют и обрабатывают алмазным инструментом. Чтобы уменьшить загрязнение поверхности и улучшить диэлектрические св-ва, изделия из У. покрывают глазурью. Из У. марки УФ-46 изготавливают высоковольтные радиоизоляторы, различные электроизоляционные установочные детали. У. марки УФ-53 идет на изготовление конденсаторов и изделий, эксплуатируемых на повышенных частотах. У. марки УФ-61 применяют для вакуум-плотных спаев с металлами, для изготовления микролат и др. радиодеталей с высокими диэлектрическими и мех. св-вами.

Лит.: Богородицкий Н. П. [и др.]. Радиокерамика. М.—Л., 1963; Справочник по электротехническим материалам, т. 2. М., 1974. Г. И. Барашенков.

**УМБРА** (лат. *umbra* — тень) — природная минеральная краска, представляющая собой смесь глинистого вещества с окислами марганца и железа. Содержание окислов марганца 8—16%, окислов железа 35—50%. Различают У. натуральную и жжепую. У. натуральная — продукт выветривания железных руд. По составу близка к охре, от к-рой отличается наличием марганца в виде окиси, гидрата окиси или перекиси. Цвет от светлого красновато-коричневого до зеленовато-коричневого, при нагревании приобретает темно-коричневый или черно-коричневый оттенок. Свето-, атмосферо- и щелочестойка. Плотность 2,8—3,1 г/см<sup>3</sup>, маслосъемкость (количество масла, необходимое для получения красочной пасты) — 39—48, укрывистость (кроющая способность) — 30—40 г/м<sup>2</sup>, насынная масса 750 г/л. У. натуральную извлекают из руд, после че-

Таблица 1. Химический состав ультрафарфора

Марка ультрафарфора	Содержание окислов, %						Прочие окислы, минерализаторы, стеклообразующие, %
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	BaO	MgO	CaO	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
УФ-46	78	15	3	—	2	—	2
УФ-53	76	12	3	2	3	2	2
УФ-61	95	2	—	—	2	—	1

Таблица 2. Свойства ультрафарфора

Марка ультрафарфора	D, г/см <sup>3</sup>	ρ (при т-ре 100° С), ом·см	σ <sub>и</sub> , кгс/см <sup>2</sup>	α · 10 <sup>4</sup> (в интервале температур 20—100° С), град <sup>-1</sup>	E <sub>проб</sub> , кг/мм	ε (при т-ре 20 ± 5°С и частоте 0,5—5,0 Мгц)	tg δ · 10 <sup>-4</sup> (при т-ре 20 ± 5°С и частоте 1 Мгц)
УФ-46	3,2—3,4	10 <sup>13</sup>	2500—2800	4,2—5,5	20—25	8,0—8,2	6—12
УФ-53	3,2—3,4	10 <sup>13</sup> —10 <sup>14</sup>	2800—3500	4,2—5,0	25—30	8,0—8,5	3—5
УФ-61	3,6—3,7	10 <sup>14</sup> —10 <sup>15</sup>	3000—3800	4,9—5,8	23—30	8,5—9,5	1—2

го размалывают, просеивают (иногда отмучивают), обезвоживают и сушат. У. ж. ж. е. н. у. получают прокаливанием натуральной краски. Цвет ее от яркого коричневого до темно-коричневого. Плотность 3,4—3,8 г/см<sup>3</sup>, маслосемость 36—46, укрывистость 20—30 г/м<sup>2</sup>, насыпная масса 625 г/л. У. используют для произ-ва масляных, фасадных, силикатных и художественных красок, в порозолнителях и протравах для дерева.

Лит.: Якубович С. В. Испытания лакокрасочных материалов и покрытий. М.—Л., 1952; Веленький Е. Ф., Рискин П. В. Химия и технология пигментов. Л., 1974; Шампетье Г., Рабатэ Г. Химия лаков, красок и пигментов, т. 2. Пер. с франц. М., 1962; Пэйн Г. Ф. Технология органических покрытий, т. 2. Пер. с англ. Л., 1963.

Е. П. Сидоров.

**УПЛОТНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ** — материалы, используемые для предотвращения или уменьшения утечки жидкостей либо газов через неплотности между подвижными и неподвижными деталями машин и элементами конструкций. Различают У. м. общего машиностроения и коммунального хозяйства и У. м. паровых и газовых турбин и воздушных компрессоров. У. м. первого назначения обладают высокой *деформируемостью*, мягкостью, *коррозионной стойкостью*, а применяемые в узлах трения, кроме того, хорошими антифрикционными св-вами. Для У. м.

второго назначения характерны *теплостойкость*, коррозионная и эрозийная стойкость при воздействии парового потока (т-ра 500—550° С) или потока газообразных продуктов сгорания топлива (до т-ры 1000° С), невысокая твердость и способность к легкому срабатыванию при соприкосновении с торцами вращающихся лопаток или врезании уплотнительных усиков банджа, опоясывающего торцы турбинных лопаток. Кроме того, эти материалы также отличаются хорошими антифрикционными св-вами. В качестве неорганических У. м. общего машиностроения и коммунального хозяйства используют асбест, медь, свинец, а также битумнизированное пористое железо (85% Fe, 15% битума). Такие материалы применяют при невысоких т-рах и небольших скоростях в неподвижных сочленениях (водо-, паро- и газопроводов, корпусов редукторов и вакуумных камер), а также при небольших т-рах, скоростях и перепадах давлений в узлах трения (сальники, прокладки, набивки). В турбинах и компрессорах в качестве У. м. используют литые материалы (*монель-металл*, *нейзильбер*, легированное армо-железо) и *спеченные материалы*, изготовляемые методами порошковой металлургии на основе никеля и меди с антифрикционными добавками (*графитом*, *слодой*, *нитридом бора*). Литые У. м. обладают худшими св-вами по сравнению со спеченными из-за более высокой твердости

**Химический состав, свойства и области применения спеченных уплотнительных материалов**

Марка материала	Химический состав, %	$\alpha_n$ , кгс/см <sup>2</sup>	$\sigma_n$ , кгс/мм <sup>2</sup>	НВ	Кэф-фици-ент трения	Область применения
НС-20	90—95 Ni, 5—10 синтетической фторфлогпитовой слюды	1,5—2,0	30—35	50—70	—	Уплотнение проточной части газовых турбин
УПГ-1	94 Ni, 6 графита	1,5—2,0	20—22	45—55	<0,01	Уплотнение проточной части паровых турбин
—	0,5—15 Mn, 0,5—3 Ni, 0,5—9 графита, остальное — медь	0,9—1,95	25—35	40—50	—	Диафрагменные уплотнения паровых турбин
—	1—13 Al, 0,5—5,5 Fe, 0,5—3,5 графита, остальное — медь	1—1,5	38—42	50—70	0,03—0,1	То же
—	1—12 Al, 0,5—4 Mn, 0,5—9 графита, остальное — медь	1—1,5	35—40	50—60	0,03—0,1	Уплотнение проточной части паровых турбин

и недостаточной стойкости против окисления. К тому же у них хуже антифрикционные св-ва. Преимущество спеченных У. м. (табл.) обусловлены пористостью, регулирующей твердость, и наличием антифрикционных включений (рис.), облегчающих врезание усиков и срабатывание поверхности при соприкосновении с торцами вращающихся лопаток. Изготовление спеченных У. м. включает смешивание порошковой шихты в шнековых или барабанных смесителях; прессование из нее уплотнительных элементов (вставок) в стальных пресс-формах под давлением  $5-6 \text{ тс/см}^2$ ; спекание прессовок в защитной газовой среде (водороде, диссоциированном аммиаке) при абсолютной т-ре, равной  $(0,7-0,8) T_{\text{пл}}$ , в течение  $2-3 \text{ ч}$ ; допрессовку (калибровку) спеченного материала под давлением  $7-8 \text{ тс/см}^2$ ; отжиг для снятия напряжений при абсолютной т-ре, равной  $(0,6-0,7) T_{\text{пл}}$ , в защитной среде в течение  $1-2 \text{ ч}$ . К другим вариантам изготовления относятся горячее прессование и горячая прокатка порошков. Их преимущества: совмещение операций прессования и спе-

Микроструктура спеченного уплотнительного материала марки УПГ-1,  $\times 500$ .



кания, устранение операций калибровки и отжига. Возможно также нанесение топкого уплотнительного слоя плазменным напылением. Уплотнительные элементы пабирают в кольцевые пазы статора, имеющие сечение типа «ласточкин хвост», и по поверхности подвергают обточке на пужлый размер. Применение У. м. на основе меди повышает кпд судовых турбин на  $1,6\%$ , дает возможность экономить  $33 \text{ т}$  топлива на одну турбину в год. На стационарных паровых турбинах ежегодная экономия на одну турбину мощностью  $300 \text{ тыс. кВт}$  достигает  $50 \text{ тыс. руб.}$

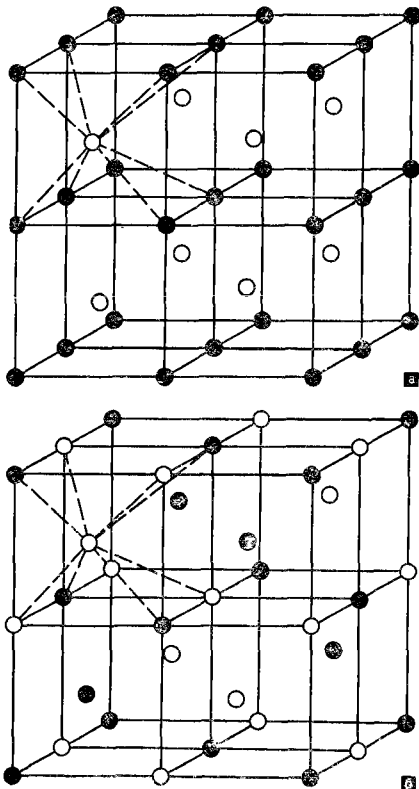
Лит.: Федорченко И. М. [и др.]. Уплотнения в паровых и газовых турбинах. «Технология машиностроения», 1965, № 6. В. К. Май, И. М. Федорченко.

**УПОРЯДОЧИВАЮЩИЕСЯ СПЛАВЫ** — сплавы, в которых возможно образование дальнего порядка — порядка в расположении атомов разного сорта по узлам кристаллической решетки. Переход дальний порядок — беспорядок является фазовым превращением, а *твердый раствор* с дальним порядком — упорядоченной фазой. В упорядочивающихся фазах, в отличие от хим. соединений, степень дальнего порядка уменьшается постепенно с повышением т-ры до т-ры фазового превращения точки Курнакова ( $T_K$ ), либо достигая нуля в  $T_K$  (переход 2-го рода), либо достигая некоторого значения, которое в  $T_K$  уменьшается скачком до нуля (переход 1-го рода). Наибольшая степень дальнего порядка наблюдается при стехиометрических составах, что позволяет отнести упорядоченные фазы к дальтонидам. Эти фазы образуются в сплавах с различной кристаллической структурой, причем одной структуре и стехиометрии могут соответствовать разл. типы упорядоченных фаз (рис. с. 618). Кроме того, для большинства сплавов характерна корреляция в расположении ближайших атомов (ближний порядок). Однако образование ближнего порядка не означает перехода в новую фазу. Корреляция наблюдается и при отсутствии дальнего порядка, и при наличии его. У. с. в упорядоченном состоянии

отличаются определенными особенностями. Так, очень сильное влияние оказывает упорядочение на *электрическое сопротивление* сплавов, поскольку при образовании вполне упорядоченной структуры восстанавливается периодичность чередования атомов и (если нет других дефектов в решетке) остаточное электр. сопротивление обращается в нуль. Рассеяние сывавами рентгеновских лучей и медленных нейтронов существенно зависит от наличия или отсутствия дальнего порядка. Значительно изменяются при упорядочении тепловые свойства сплавов, напр. наблюдаются характерные скачки *теплоемкости* при т-ре упорядочения. В некоторых случаях порядок в чередовании атомов является основным фактором, определяющим те или иные свойства твердого тела. Если в неупорядоченном состоянии сплав  $\text{Ni}_3\text{Mn}$  относительно слабомагнитен, то в упорядоченном состоянии он оказывается резко выраженным ферромагнетиком с намагничиванием насыщения почти в полтора раза большим, чем у чистого никеля. Решающее влияние может оказывать упорядочение на гальваномагнитные эффекты. Так, в сплаве  $\text{AuCu}_3$  постоянная Холла при упорядочении меняет свой знак, причем нормальный эффект Холла в неупорядоченном состоянии переходит в аномальный при установлении в сплаве дальнего порядка. Упорядочение может привести к существенному изменению электронного спектра твердого тела, а также спектра тепловых колебаний атомов. Принципиально возможен случай, когда появление специфических разрывов энергетического спектра электронов при упорядочении приведет к потере сплавом металлических свойств. Таким образом, принадлежность твердого тела к металлам или к неметаллическим кристаллам может определяться только порядком в чередовании атомов разного сорта на узлах кристаллической решетки. Механические св-ва сплавов также могут существенно изменяться при упорядочении. Появление ближнего порядка приводит иногда к существенным изменениям модулей уп-

ругости, критического напряжения сдвига, сопротивления разрыву, твердости и ползучести. Так, в сплаве  $\text{CuPt}$  твердость при упорядочении изменяется более чем в два раза. В неупорядоченных сплавах, где дальний порядок отсутствует, в той или иной степени сохраняются ближний порядок, также оказывающий влияние на св-ва сплавов. У. с. характеризуются особенностями, связанными с подразделением решетки сплава на подрешетки, заполненные каким-либо одним сортом атомов. Вследствие этого появление неэквивалентных узлов должно сильно сказываться на всех явлениях, связанных с *диффузией*. Увеличение степени дальнего порядка приводит к снижению диффузионной подвижности. Коэфф. самодиффузии компонентов в неупорядоченных системах от-

Схема расположения атомов в упорядоченных фазах: а — бета-латунь, б —  $\text{NaTi}$ .





личаются между собой. С появлением дальнейшего порядка и увеличением его параметра различие между ними уменьшается. В частности упорядочивающихся сплавов *вакансии* распределяются по подрешеткам неравномерно. С повышением  $t$ -ры концентрации вакансий на подрешетках изменяются по-разному, что приводит к существенным изменениям механизма диффузии. У. с. имеют важное техническое значение. Как легирующие составляющие они придают особые св-ва высокопрочным алюминиевым сплавам ( $\text{CuAl}_2$ ), высокожаропрочным сплавам на основе никеля ( $\text{Ni}_3\text{Al}$ ), сплавам типа *альнико* ( $\text{NiAl}$ ), подшипниковым сплавам ( $\text{SbSn}$ ) и др. У. с. служат основой в сплавах для произ-ва оркестровых инструментов (гамма-латуны), в сплавах для особых рабочих инструментов ( $\text{TiNi}$ ), в сплавах типа *пермаллой* с высокой магнитной *проницаемостью* ( $\text{Ni}_3\text{Fe}$ ), материалами для тиглей ( $\text{Mo}_3\text{Al}$ ) и для туннельных диодов ( $\text{GaAs}$ ). Их можно применять как материалы с высокой *сверхпроводимостью* ( $\text{Nb}_3\text{Sn}$ ), с высокой *коэрцитивной силой* ( $\text{FePt}$ ) и как материалы для лазеров ( $\text{GaAs}$ ). Лит.: Кривоглаз М. А., Смирнов А. А. Теория упорядочивающихся сплавов. М., 1958; Смирнов А. А. Молекулярно-кинетическая теория металлов. М., 1966; Париков Л. Н., Гейченко В. В., Фальченко В. М.

Зависимость касательного напряжения от пластической деформации металлов с границированной кубической решеткой, характеризующая их стадии упрочнения: I — облегченное (или единичное) скольжение — первая стадия упрочнения; II — вторичное (или множественное) скольжение — вторая стадия упрочнения; III — поперечное скольжение по вторичным плоскостям — третья стадия упрочнения.



Диффузионные процессы в упорядоченных сплавах. К., 1975; Мурто Т., Такаги Ю. Теория явлений упорядочения в сплавах. Пер. с англ. М., 1959; Интерметаллические соединения. Пер. с англ. М., 1970. В. М. Фальченко.

**УПРОЧНЕНИЕ** — повышение *прочности* материала, приводящее к увеличению его сопротивления пластическому деформированию. Различают У. объемное, поверхностное (см. *Поверхностное упрочнение*) и местное. Кроме того, У. бывает термическое, механическое, химическое и комбинированное (термомеханическое, химико-термическое и др.). К осн. видам термического У. относятся: *закалка* (с получением структуры *мартенсита*) в сочетании с соответствующим *отпуском*, обуславливающая получение упрочняющих карбидных частиц, когерентно связанных с основным (матричным) материалом; изотермическая обработка в промежуточной области с образованием равномерно распределенных *дисперсных включений*, приводящая к образованию *дисперсноупрочненных материалов* (она особенно эффективна в сочетании с рациональным легированием, создающим оптимальное сочетание структурных и концентрационных неоднородностей); *дисперсионное твердение*, основанное на весьма тонком и равномерном (расстоянии между частицами ~ 100 атомных диаметров) распределении частиц упрочняющей фазы с обязательным различием в упругих св-вах, системах скольжения и объемах основной и упрочняющей фаз. Механическое У., или *деформационное упрочнение*, вызывается пластическим деформированием нек-рых объемов или всего объема материала без изменения фазового состава. Различают три стадии У. при пластическом деформировании (рис.): облегченное (или единичное) скольжение с примерно линейной зависимостью напряжений, вызывающих деформирование, от уровня пластической деформации при малых значениях коэфф. упрочнения; вторичное (или множественное) скольжение, характеризующееся быстрым ростом У. с увеличением уровня пластической деформации при значительно боль-

шем коэфф. упрочнения, значение к-рого сохраняется практически постоянным на протяжении всей стали; поперечное скольжение по вторичным плоскостям с образованием полос скольжения, к-рое сопровождается уменьшением коэфф. упрочнения. С физ. точки зрения У. связано с торможением перемещения *дислокаций*. Наибольшее У. обуславливается созданием структуры с миним. подвижностью *дислокаций*, что достигается: упорядочением, когда эффект упрочнения связан с затратой энергии *дислокаций* на преодоление границ доменов (дальнее упорядочение) или на разрыв парных связей (ближнее упорядочение); легированием с образованием вокруг *дислокаций* атмосферы из примесных атомов, выход *дислокаций* из к-рой связан с затратой их энергии; упрочнением частями второй фазы, связанным с торможением *дислокаций* как самими частицами, так и полями напряжений вокруг них; взаимодействием *дислокаций*, создающим энергетические барьеры и уменьшающим в связи с этим их общую подвижность («защиранием» источника новых *дислокаций* полем напряжений вокруг их скопления; возникновением непреодолимых границ внутри кристалла; пересечением *дислокаций*). К мех. относятся, напр., метод поверхностного пластического деформирования, а также метод предварительного нагружения (опрессовки сосудов давления и трубопроводов, автофретажа стволов орудий, центробежного наклепа вращающихся дисков, осадки пружин сжатия, закручивания торсионных валов и др.) с возникновением пластических деформаций в наиболее нагруженных зонах и образованием при разгрузке *остаточных напряжений*. Наиболее эффективны те методы термического и мех. У., при к-рых знак *остаточных напряжений*, возникающих из-за неравномерных изменений объема, связанных с неоднородными структурными превращениями или с пластическим деформированием, противоположен знаку напряжений от рабочей нагрузки. При химическом У. (напр., азотировании, цементации) матери-

ал насыщают элементами, реакция к-рых улучшает мех. св-ва поверхностного слоя. Комбинируются в а н о е У. основано на различных сочетаниях термического, мех. и хим. воздействия, при к-рых структура материала формируется в условиях повышенной плотности *дислокаций*, вызванной пластическим деформированием. Чаще всего применяют различные виды *термомеханической обработки*, основными из к-рых являются: низкотемпературная, когда пластическое деформирование осуществляют в условиях переохлажденного *аустенита* в интервале промежуточного охлаждения, и высокотемпературная, когда материал деформируют при т-ре, близкой к т-ре точки  $A_3$  (см. *Диаграмма состояния*). См. также *Высоким давлением обработка материалов*, *Термохимическая механическая обработка металлов*, *Химико-термическая обработка металлов*.

Лит.: Кудрявцев И. В. Внутренние напряжения как резерв прочности в машиностроении. М., 1951; Гуляев А. П. Термическая обработка стали. М., 1950; Бернштейн М. Л. Термомеханическая обработка металлов и сплавов, т. 1—2. М., 1968; Фридман Я. Б. Механические свойства металлов, ч. 1—2. М., 1974; Механизмы упрочнения твердых тел. Пер. с англ. М., 1965. П. П. Кудрявцев.

**УПРОЧНЕННОЕ СТЕКЛО** — то же, что и *высокопрочное стекло*.

**УПРУГОСТЬ** — 1) Упругость материалов — свойство материалов восстанавливать форму и объем (твердые материалы) или только объем (жидкие и газообразные материалы) после прекращения действия деформирующих сил. Определяется удалением, сближением или сдвигом атомов. В поликристаллических материалах, состоящих из беспорядочно расположенных *кристаллов*, упругие св-ва не зависят от направления, хотя в отдельном кристалле эта зависимость определяется кристаллографич. плоскостями. Такие материалы принято считать упругоквазиизотропными. Наряду с упругими деформациями, изменяющимися одновременно с действием напряжений, в реальных твердых материалах возникают и неупругие — обратимые деформации, отстающие по фазе от напряжений (см. *Неупругость*). При возрастании напряжений в деформируемых реальных материа-

лах возникают необратимые (пластические) деформации, сохраняющиеся и после снятия нагрузки. Наибольшее напряжение, при котором не обрывается остаточная (пластическая) деформация, наз. пределом упругости. В области упругих деформаций действителен закон Гука — деформация материала пропорциональна действующему напряжению. Коэффициент пропорциональности между напряжениями и деформациями для изотропных материалов наз. модулем упругости. Различают модуль упругости при растяжении (модуль Юнга)  $E$  — коэфф. пропорциональности между норм. напряжением  $\sigma$  и относительным удлинением  $\epsilon$  ( $\sigma = E\epsilon$ ); модуль упругости при сдвиге  $G$  — коэфф. пропорциональности между касательным напряжением  $\tau$  и относительным сдвигом  $\gamma$  ( $\tau = G\gamma$ ); модуль объемной упругости (модуль всестороннего сжатия)  $K$  — коэфф., связывающий относительное изменение объема  $\Delta V$  и ср. гидростатическое напряжение  $(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3)/3$  ( $\Delta V = \frac{1}{K} \cdot \frac{\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3}{3}$ , где  $\sigma_1, \sigma_2$  и  $\sigma_3$  — главные напряжения, т. е. напряжения в тех плоскостях, в которых касательные напряжения равны ну-

лю). Модули упругости, а также коэфф. Пуассона  $\nu$  (абс. величина отношения поперечной относительной деформации к относительной деформации в направлении действия напряжения) характеризуют упругое поведение изотропного материала. Соотношения между ними:  $\nu = E/2G - 1 = 1/2 - E/6K$ , т. е. независимыми из них являются только две величины. У анизотропных материалов связь между напряжениями и деформациями сложнее, чем у изотропных. Согласно закону Гука каждая компонента тензора деформаций линейно зависит от всех компонент тензора напряжений, и наоборот. Коэфф. пропорциональности в ур-ниях компонент тензора напряжений наз. модулями упругости анизотропных материалов. Коэфф. пропорциональности в ур-ниях компонент тензора деформаций наз. коэфф. пропорциональности упругости. Модули и коэффициенты упругости анизотропных материалов связаны между собой определенными соотношениями. В общем случае анизотропии число независимых модулей равно 21. При наличии осей симметрии их число сокращается. Применительно к неорганическим материалам значение имеют вычисление соотношения между модулями и коэфф. упругости для различных кристаллографических направлений, определение модулей упругости поликристаллов через модули упругости монокристаллов, а также вычисление модулей упругости композиционных материалов по модулям упругости компонентов. Характеризуя упругое поведение кристаллического материала, модули упругости тем самым определяют прочность межатоомных связей в кристаллической решетке, что дает возможность по их значениям оценить и др. физ. величины: теплоту сублимации, т-ру плавления материалов, теплосоудержание, энергию активации диффузии и самодиффузии, среднеквадратичное отклонение атомов от положения равновесия, характеристическую т-ру, коэфф. линейного расширения. Для некоторых

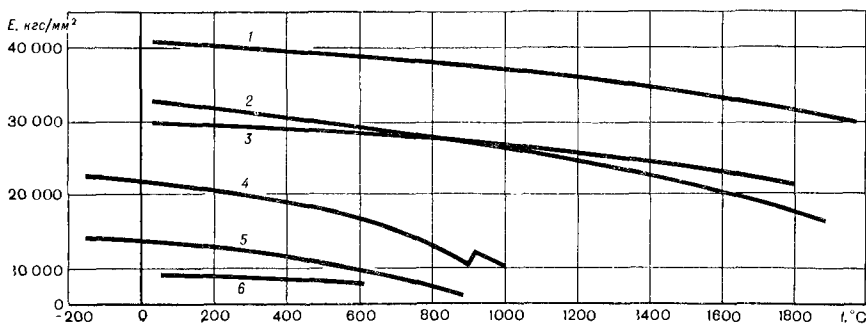
Характеристики упругости материалов

Материал	$E \cdot 10^{-4}$ , кгс/мм <sup>2</sup>	$G \cdot 10^{-4}$ , кгс/мм <sup>2</sup>	$\nu$
Вольфрам	4,12	1,63	0,26
Молибден	3,23	1,21	0,35
Железо	2,17	0,847	0,28
Никель	2,05	0,73	0,31
Алюминий	0,71	0,26	0,34
Сталь	2,0—2,2	0,78—0,85	0,28—0,29
Латунь	0,9—1,4	0,337—0,35	0,32—0,42
Чугун	0,8—1,6	0,45	0,23—0,27
Алюминия сплавы	0,72	0,27	0,33
Карбиды	2,8—5,6	—	—
Силициды	2,8—3,5	—	—
Бориды	2,1—3,8	—	—
Шлакокси- таллы	0,9—1,1	—	—
Техниче- ские си- таллы	0,67—1,32	—	0,2—0,3
Стекло	0,61—0,87	—	0,18—0,2

из этих величин установлены количественные соотношения, а следовательно, их можно подсчитать по величине модуля упругости, и наоборот. Величина модулей упругости, как и др. физ. величин, определяющихся прочностью межатомных связей, зависит от положения элемента в периодической системе элементов. Но полного соответствия здесь нет, поскольку модуль упругости максимален не у вольфрама — элемента с самой высокой т-рой плавления, а у осмия. Наибольшие значения упругости среди элементов — у переходных металлов, особенно тех, у которых температура плавления достигает 3000 К и выше, — осмия, рения и вольфрама (табл. с. 621). Поскольку модули уп-сти отражают прочность межатомн. связей, у идеального кристалла они могли бы служить показателями *прочности*, но у реальных материалов нет точных соотношений между этими модулями, пределом прочности и *твердостью*, хотя некоторая зависимость существует. Подобное обстоятельство объясняется тем, что реальная прочность кристаллов и поликристаллических материалов гораздо ниже теоретической, определяемой прочностью межатомных связей, из-за большого количества *дислокаций*, *вакансий*, *границ зерен* и внедренных атомов. Модули упругости, подобно др. физ. характеристикам, изменяют свое значение при воздействии мех., температурных, магн., электр. и др. полей, если это воздействие влияет на силы связи между атомами. Сильнее всего на модули упругости влияет т-ра, с

повышением к-рой увеличиваются колебание атомов вокруг положения равновесия и расстояние между ними. Если т-ра повышается на один градус, величина модулей упругости уменьшается на 0,03% (рис.). Т-ра может оказывать и косвенное влияние, если ее изменение вызывает структурные превращения (напр., превращение *альфа-фазы* в *гамма-фазу* — зигзаг на кривой 4). У некоторых материалов модули упругости аномальны в некотором диапазоне т-р. Так, у эливарных сплавов (см. *Эливар*) они остаются постоянными при т-ре от  $-50$  до  $+50^\circ\text{C}$ , что связано с магн. эффектами. Холодное пластическое деформирование (*наклеп*), искажая кристаллическую решетку, мало влияет на них. Однако, создавая анизотропию образованием текстур (преимущественных ориентаций), можно значительно изменить модули упругости. Изменение состава материала влияет на модули упругости по-разному, в зависимости от того, как посторонние добавки влияют на прочность межатомных связей. Наряду с этим при изменении состава материала могут происходить и структурные изменения, оказывающие влияние на модули упругости. Коэфф. Пуассона и модули упругости компактных материалов выше, чем пористых, что учитывают при эксплуатации изделий (подшипников, фильтров), которые обладают спец. св-вами, обусловленными пористостью. Экспериментальные методы определения модулей упругости под-

Зависимость модуля упругости при растяжении (модуля Юнга) материала от температуры: 1—вольфрам; 2—молибден; 3—карбид кремния; 4—железо; 5—медь; 6—стекло.



разделяют на статические и динамические. По статическим методам образец материала подвергают статическим нагрузкам, измеряют деформации, а затем рассчитывают модули по соотношению между ними. Для определения модуля упругости при растяжении материал испытывают на растяжение или изгиб, а для определения модуля упругости при сдвиге — на кручение. Результаты, полученные статическими методами, неточны из-за невозможности измерения в чисто упругой области, что особенно сильно проявляется на материалах с низким пределом упругости, а также в условиях повышенных т-р. Чаще используют динамические методы, основанные на том, что скорость распространения разных типов упругих волн различны и зависят от упругих св-в материала. По динамическим методам определяют время распространения и частоту упругих волн, углы, под к-рыми они распространяются в материале, или их воздействие на др. явления. В импульсных установках чаще всего измеряют время их распространения. С этой целью в испытуемый образец в виде тонкого стержня посылают через определенное время импульсы высокочастотных колебаний, частота к-рых порядка нескольких мегагерц. Время прохождения такого импульса через образец измеряют непосредственно. Затем, зная длину образца, вычисляют скорость распространения упругих волн. Модуль упругости при растяжении определяют по скорости распространения продольной упругой волны  $C_{пр}$ , поскольку  $C_{пр} = \sqrt{E/\rho}$ . Модуль упругости при сдвиге определяют по скорости распространения сдвиговой волны  $C_{сд}$ , так как  $C_{сд} = \sqrt{G/\rho}$ . Часто, особенно для измерения при повышенной т-ре, используют резонансные установки. Принцип их действия основан на определении собственной частоты колебаний образца. По соотношению между собственной частотой, размерами и массой образца подсчитывают модуль упругости. Для определения модуля упругости при растяжении используют продольные или изгибные колебания, для определения модуля упругости при сдвиге — крутильные. Если образцы имеют вид

длинных тонких стержней, то  $E = 4l^2\rho f_{пр}^2 = \frac{4\rho S}{I} \left( \frac{\pi l^2}{4,730^2 f_{изг}} \right)^2$ , где  $l$  — длина стержня;  $f_{пр}$  — резонансная частота первой формы продольных колебаний;  $S$  — площадь поперечного сечения стержня;  $I$  — момент инерции поперечного сечения стержня относительно нейтральной оси;  $f_{изг}$  — резонансная частота первой формы изгибных колебаний. Для цилиндрических стержней  $G = 4\rho l^2 f_{кр}^2$ , где  $f_{кр}$  — резонансная частота первой формы крутильных колебаний.

Лит.: Чиркин В. С. Теплофизические свойства металлов (Справочное руководство). М., 1959; Физико-химические свойства элементов. Справочник. К., 1965; Берштейн М. Л., Займовский В. А. Структура и механические свойства металлов. М., 1970; Каштальян Ю. А. Характеристики упругости материалов при высоких температурах. К., 1970; Мак Лин Д. Механические свойства металлов. Пер. с англ. М., 1965; Огнеупоры для космоса. Справочник. Пер. с англ. М., 1967. Ю. А. Каштальян.

2) Упругость минералов — свойство минералов восстанавливать форму и размеры после прекращения действия деформирующих сил. При деформировании минералов сначала проявляется упругая стадия, характеризующаяся прямой пропорциональностью между приложенной силой и величиной деформации и в первом приближении описываемая законом Гука. Упругая деформация составляет от долей до нескольких процентов сравнительно с размерами недеформированного образца. Поскольку момент перехода от упругой к пластической деформации нередко точно зафиксировать затруднительно, обычно определяют не физ., а условный предел упругости, характеризующий величину напряжения в момент отклонения хода этой зависимости от линейной. Величина этого отклонения составляет не более 0,001—0,003% и обозначается индексом, соответствующим заданному относительному удлинению, напр. при растяжении —  $\sigma_{0,001}$ . Когда предел упругости достигнут, в зависимости от соотношения скорости нагружения ( $v_n$ ) и релаксации ( $v_p$ ) напряжений,

происходит пластическая деформация или хрупкое разрушение. Если  $v_n \leq v_p$ , наступает стадия пластической деформации. При  $v_n > v_p$ , иногда почти минуя стадию пластичности, за упругой деформацией следует разрушение. С повышением скорости нагружения упругая составляющая растет, чем и объясняется превыше-

#### Усредненные значения модулей упругости минералов

Минерал	$E \cdot 10^{-3}$ , кгс/мм <sup>2</sup>	$G \cdot 10^{-3}$ , кгс/мм <sup>2</sup>	Минерал	$E \cdot 10^{-3}$ , кгс/мм <sup>2</sup>	$G \cdot 10^{-3}$ , кгс/мм <sup>2</sup>
Галит	3,70	1,48	Кварц	9,64	4,46
Гипс	4,10	1,53	Апатит	11,42	4,64
Гале- нит	7,17	2,46	Флюо- рит	11,46	4,47
Муско- вит	7,89	3,16	Гема- тит	21,17	9,28
Каль- цит	8,10	3,07	Ко- рунд	46,09	20,30

Примечание: Данные получены при нормальных т-ре и давлении.

ние динамической твердости над статической (тем больше, чем выше скорость нагружения). Таким образом, У. м. характеризует стремление минерала сохранить состояние устойчивого равновесия в расположении составляющих его атомов или атомных группировок. По внешнему проявлению У. м. противоположна пластичности. Однако если все мех. св-ва рассматривать с общих позиций — их отношения к напряжению, то У. м. можно охарактеризовать как способность минерала к генерированию напряжений (всегда вызываемых упругой деформацией). С повышением прочности повышается и упругость. У. м. описывают модулями упругости при растяжении или сдвиге (табл.), характеризующими сопротивление минерала соответствующему деформированию. Повышение т-ры снижает У. м., всестороннее сжатие повышает ее. Для изучения У. м. прибегают к линейному растяжению или сжатию образцов, а также всестороннему сжатию

или кручению. См. также Хрупкость. Лит.: Иоффе А. Ф. Физика кристаллов. М. — Л., 1929; Классен-Неклюдова М. В. Пластические свойства и прочность кристаллов. М. — Л., 1933; Беликов Б. П., Александров К. С., Рыжова Т. В. Упругие свойства породобразующих минералов и горных пород. М., 1970; Онищенко Н. Я., Поваренных А. С. О хрупкости минералов. «Геологический журнал», 1974, т. 34, № 4. Н. Я. Онищенко.

3) Упругость горных пород — свойство горных пород сопротивляться изменению объема и формы под воздействием механических напряжений. Обуславливается возрастанием внутренней энергии породы. Проявляется в восстановлении объема и формы после прекращения действия деформирующих сил. Характеризуется модулем объемной упругости (всестороннего сжатия)

Таблица 1. Модуль упругости при растяжении горных пород

Порода	$E \cdot 10^{-3}$ , кгс/мм <sup>2</sup>	Порода	$E \cdot 10^{-3}$ , кгс/мм <sup>2</sup>
--------	--	--------	--

Магматические		Метаморфические	
Андезит	0,6—4,6	Глинистые сланцы	2—4
Гранит	3—6	Мрамор	2—7
Сиенит	6—9	Кварцит	5—8
Габбро	6—11	Осадочные	
Диабаз	8—11	Песчаник	0,5—7
Дунит	9—16	Мергель	1—5
Базальт	6—11	Доломит	7—9

Таблица 2. Скорости продольных ультразвуковых волн в горных породах

Порода	$v_p$ , км/сек	Порода	$v_p$ , км/сек
--------	-------------------	--------	-------------------

Интрузивные		Осадочные	
Граптоно- рит	5,3—5,9	Лесс	0,3—0,6
Гранит	5,4—6,3	Песок	0,5—2,6
		Глины	0,6—5,7
Эффузивные		Аргиллит	0,8—5,4
Андезит	4,2—5,0	Песчаник	0,8—7,0
Базальт	4,5—6,5	Известняк	3,0—7,5
Диабаз	5,5—6,5	Доломит	5,0—7,0

Метаморфическая	
Гнейс	5,1—6,5

$\kappa (1/K = \beta - \text{сжимаемость})$ , модулем упругости, при растяж.  $E$ , модулем упругости при сдвиге  $G$ , константами Ламе  $\lambda$  и  $\mu$ , коэфф. Пуассона (поперечного сжатия)  $\nu$ , а также скоростью распространения продольных ( $v_p$ ) и поперечных ( $v_s$ ) упругих колебаний. Горные породы принято считать упругоизотропными, поскольку идеально изотропными материалами (см. *Изотропия*) являются только хорошо отожженные стекла и некристаллические вещества. Однако для большинства горных пород справедлив закон Гука, согласно которому малые деформации пропорциональны приложенной нагрузке. Осн. соотношения между упругими параметрами и скоростями распространения продольных и поперечных волн:  $G = \mu = \rho v_s^2$ ,  $K = \rho (v_p^2 - 4v_s^2/3)$ ,  $E = 9KG/(3K + G)$ ,  $\lambda = \rho (v_p^2 - 2v_s^2)$  и  $\nu = E/2G - 1$ .

Упругие параметры чаще всего определяют динамическим способом, используя данные лабораторных исследований скорости распространения продольных и поперечных ультразвуковых колебаний в образцах. Статические методы позволяют измерять деформации непосредственно, но они более громоздки. Для лабораторного определения скорости распространения упругих волн используют ультразвуковые сейсмофоны и др. установки. Изменение упругих параметров и скорости распространения упругих волн зависит в основном от состава, пористости и плотности пород (табл. 1, 2). Кроме того, на скорость распространения упругих волн влияет давление, особенно в диапазоне от 0,01 до 10—20 кс/мм<sup>2</sup>. В значительной степени она зависит и от т-ры, особенно выше 200—300° С. Лит.: К о б р а н о в а В. Н. Физические свойства горных пород. М., 1962; Д о р т м а н Н. Б. [и др.]. Физические свойства горных пород и полезных ископаемых СССР. М., 1964; Физические свойства осадочного покрова территории СССР. М., 1967; Справочник физических констант горных пород. Пер. с англ. М., 1969.

Т. С. Лебедев.

**УРАН** (Uranium; от назв. планеты Уран), U — радиоактивный хим. элемент III группы периодической системы элементов; ат. н. 92, ат. м. 238,029; относится к актиноидам. Серебристо-белый блестящий металл. В соедине-

ниях проявляет степени окисления от +2 до +6, наиболее характерны +4 и +6. Природный U. состоит из изотопов <sup>238</sup>U (99,282%), <sup>235</sup>U (0,712%) и <sup>234</sup>U (0,006%). Среди искусственных изотопов практическое значение имеет изотоп <sup>233</sup>U. У. в виде окисла UO<sub>2</sub> открыл (1789) нем. химик М.-Г. Клапрот. Металлический U. получил (1841) франц. химик Э.-М. Пелиго. С 40-х гг. 20 в. У. приобрел значение как источник ядерной энергии, выделяющейся в процессе деления его атомов при захвате нейтронов; этим св-вом обладают изотопы <sup>235</sup>U и <sup>233</sup>U. Изотоп <sup>238</sup>U при захвате нейтронов превращается в плутоний (<sup>239</sup>Pu), к-рый также является ядерным горючим. Содержание У. в земной коре 0,3—0,0004%. Главным его минералом является разновидность уранита — настуран (урановая смола) (40—76% U). В малых количествах уран содержится в гранитах (0,0004%), в почвах (0,0001—0,00004%) и водах (~ 10<sup>-8</sup>%). Известны три его аллотропические модификации: альфа-уран с ромбической кристаллической решеткой и с периодами  $a = 2,8541 \text{ \AA}$ ,  $b = 5,8692 \text{ \AA}$  и  $c = 4,9563 \text{ \AA}$  (т-ра 25° С), к-рый переходит при т-ре 667,7° С в бета-уран с тетрагональной кристаллической решеткой и с периодами  $a = 10,759 \text{ \AA}$  и  $c = 5,656 \text{ \AA}$  (т-ра 720° С); выше т-ры 774,8° С устойчив гамма-уран с объемноцентрированной кубической решеткой и с периодом  $a = 3,524 \text{ \AA}$  (т-ра 805° С). Плотность альфа-урана при комнатной т-ре 19,05 г/см<sup>3</sup>;  $t_{\text{пл}} 1132^\circ \text{ С}$ ;  $t_{\text{кип}} 3820^\circ \text{ С}$  (давление 1 ат). Теплоты превращений альфа→бета, бета→гамма, плавления и испарения У. соответственно ~ 0,70; 1,15; 4,75 и 107—117 ккал/моль. Теплоемкость  $c_p = 6,4 \text{ кал/моль}$  (т-ра 25° С). Средний коэфф. термического расширения альфа-урана по осям  $a$ ,  $b$  и  $c$  в интервале т-ры 20—500° С соответственно 32,9; —6,3 и  $27,6 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$ . Коэфф. теплопроводности У. при комнатной т-ре ~ 0,06 кал/см·сек·град и увеличивается с ростом т-ры. Электрическое сопротивление альфа-урана зависит от кристаллографического направле-

ния; усредненная его величина у поликристаллического образца высокой чистоты  $\sim 30$   $\text{мком} \cdot \text{см}$  при комнатной т-ре и увеличивается до  $\sim 54$   $\text{мком} \cdot \text{см}$  при т-ре  $600^\circ \text{C}$ . У альфа-урана наблюдается также анизотропия модуля Юнга. У поликристаллического альфа-урана модуль Юнга  $2,09 \cdot 10^4$   $\text{кгс/мм}^2$ ; модуль сдвига  $0,85 \cdot 10^4$   $\text{кгс/мм}^2$ ; коэфф. Пуассона 0,23. Твердость альфа-урана при комнатной т-ре  $HV = 200$ , но снижается до 12 при т-ре  $600^\circ \text{C}$ . При переходе из альфа- в бета-уран твердость увеличивается от  $\sim 10$  до  $\sim 30$ . Предел прочности на растяжение отожженного альфа-урана (0,02% С) при т-ре  $20^\circ \text{C}$  составляет  $\sim 42$   $\text{кгс/мм}^2$ , увеличивается до 49  $\text{кгс/мм}^2$  при т-ре  $100^\circ \text{C}$  и затем почти линейно снижается до  $\sim 11$   $\text{кгс/мм}^2$  с повышением т-ры до  $600^\circ \text{C}$ . При т-ре  $20^\circ \text{C}$  предел текучести, относительное удлинение и относительное сжатие соответственно 26  $\text{кгс/мм}^2$ , 8 и 11%, а при т-ре  $600^\circ \text{C}$  — 9  $\text{кгс/мм}^2$ , 26 и 65%. Увеличение содержания углерода от 0,01 до 0,20% повышает пределы прочности и текучести  $\sigma_{0,2}$  соответственно от 37 и 24 до 52 и 32  $\text{кгс/мм}^2$ . Все мех. характеристики У. существенно зависят от наличия примесей и предварительной обработки. Ползучесть У. особенно зависит от циклических изменений т-ры, что связано с дополнительными термическими напряжениями, возникающими из-за большой разницы коэфф. термического расширения по различным кристаллографическим направлениям альфа-урана. Ударная вязкость альфа-урана (0,03% С), невысокая при т-рах 20 и  $100^\circ \text{C}$  (соответственно 1,4 и 2,3  $\text{кгс} \cdot \text{м/см}^2$ ), увеличивается почти линейно до 11,7  $\text{кгс} \cdot \text{м/см}^2$  при т-ре  $500^\circ \text{C}$ . Характерной особенностью является удлинение прутков поликристаллического альфа-урана с текстурой [010] вдоль оси под влиянием повторяющихся нагревов и охлаждений. При делении атомов У. образуются ксенон и криптон, нерастворимые в У., что приводит к набуханию металла (весьма нежелательному для ядерного горючего). Даже при комнатной т-ре У. окис-

ляется в сухом воздухе с образованием тонкой окисной пленки, при нагреве до т-ры  $200^\circ \text{C}$  образуется окалина двуокиси  $\text{UO}_2$ , при т-ре  $200\text{—}400^\circ \text{C}$  —  $\text{U}_3\text{O}_8$ , при более высокой т-ре —  $\text{UO}_3$  (точнее — твердые растворы на основе этих окислов). Скорость окисления мала при т-ре  $50^\circ \text{C}$  и очень велика при т-ре  $300^\circ \text{C}$ . С азотом У. медленно взаимодействует ниже т-ры  $400^\circ \text{C}$ , но достаточно быстро при т-ре  $750\text{—}800^\circ \text{C}$ . Взаимодействие с водородом протекает уже при комнатной т-ре с образованием гидрида  $\text{UH}_3$ . В воде при т-ре до  $70^\circ \text{C}$  на У. образуется пленка двуокиси, оказывающая защитное действие; при т-ре  $100^\circ \text{C}$  взаимодействие существенно ускоряется. Для получения У. его руды обогащают мокрым хим. способом, выщелачивая серной к-той в присутствии окислителя — двуокиси марганца. Из сернокислого раствора У. экстрагируют органическими растворителями или выделяют фенольными смолами. Полученный концентрат растворяют в азотной к-те. Образующийся при этом нитрат уранила  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$  извлекают, напр., бутилфосфатом и после освобождения от последнего разлагают соединения У. при т-ре  $500\text{—}700^\circ \text{C}$ . Полученные окислы  $\text{U}_3\text{O}_8$  и  $\text{UO}_3$  высокой чистоты восстанавливают водородом при т-ре  $600\text{—}800^\circ \text{C}$  до двуокиси  $\text{UO}_2$ . Металлический У. получают металлотермическим восстановлением (кальцием или магнием) двуокиси  $\text{UO}_2$  либо тетрафторида урана  $\text{UF}_4$ , предварительно получаемого из двуокиси действием безводного фтористого водорода при т-ре  $500^\circ \text{C}$ . Последний метод более распространен, позволяет получать слитки высокой чистоты (0,0045% Fe, 0,001% Si, 0,003% C) и массой более тонны. Металлический У. получают также электролизом в соляных ваннах, содержащих  $\text{UF}_4$ , при т-ре  $800\text{—}1200^\circ \text{C}$ . Черновой У. обычно подвергают рафинирующей плавке (т-ра  $1450\text{—}1600^\circ \text{C}$ ) в графитовых тиглях, в высокочастотных вакуумных печах с разливкой в графитовые изложницы. Малые опытные образцы деформируют ковкой в альфа-состоянии, ее же применяют, наряду с прессованием в альфа- или гамма-состоянии, для деформирования крупных слитков. Холодная прокатка повышает



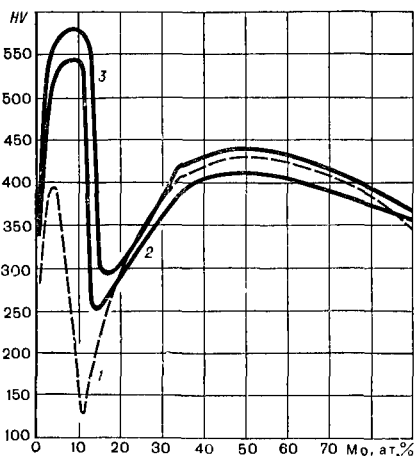
прочностные характеристики  $U$ , твердость при обжатии на 40%, увеличиваясь  $HV$  от 235 до 325. Спятие наклепа наступает в основном при  $t$ -ре 350—450° С в металле технической чистоты и сопровождается в этих условиях *рекристаллизацией*; вторичная, собиравательная рекристаллизация развивается при  $t$ -ре 600—650° С. Охлаждение  $U$  в воде или масле из бета- или гамма-состояния не подавляет образования альфа-фазы, но измельчает зерно альфа-урана, особенно при наличии примесей. Металлический  $U$ , сплавы на его основе и двуокись  $U$  используют в качестве ядерного горючего. См. также *Урана сплавы*.

Лит.: Займовский А. С., Калашников В. В., Головин И. С. Теплоделяющие элементы атомных реакторов. М., 1966; Скоров Д. М. [и др.]. Реакторное материаловедение. М., 1968; Сокурский Ю. Н., Стерлин Я. М., Федорченко В. А. Уран и его сплавы. М., 1971.

О. С. Иванов.

**УРАНА СПЛАВЫ** — сплавы на основе урана. В пром. масштабах применяются с 50-х гг. 20 в. Для *легирования*  $U$  с. используют преим. такие хим. элементы, к-рые поглощают незначительное количество нейтронов: углерод, кремний, цирконий, алюминий, ниобий, молибден, хром, ванадий, титан и др., или элементы,

Зависимость твердости сплавов урана с молибденом от содержания молибдена: 1 — после закалки при температуре 1000° С; 2 — после отпуска при температуре 400° С (3 ч); 3 — после отпуска при температуре 450° С (3 ч).



способные к ядерному распаду, такие, как плутоний и торий. Легирующие элементы, за исключением плутония, в очень ограниченном количестве растворяются в альфа-урани (менее 0,1 ат.%), в несколько большем количестве — в бета-урани (до 1 ат.%) и в заметном количестве — в гамма-урани (более 1 ат.%). При высоких  $t$ -рах титан, цирконий, ниобий и гафний образуют с гамма-ураном непрерывный ряд *твердых растворов*. Вследствие этого после *закалки* из бета- или гамма-состояния получают либо пересыщенные твердые растворы на основе альфа-урана, либо сохраняется *бета-фаза*, либо при *закалке* высоколегированных гамма-твердых растворов образуются (в результате неполного гамма-альфа-превращения) промежуточные кристаллические структуры  $\alpha''$ ,  $\gamma^0$  и  $\gamma^s$ . При новом нагреве (*отпуске*) превращение кристаллических решеток метастабильных фаз продолжается и происходит распад пересыщенных твердых растворов. Все эти превращения вызывают значительное *упрочнение* и изменение других св-в сплавов. Из сплавов урана с молибденом наибольшей *твердостью* характеризуются сплавы, содержащие до 10% Mo (после быстрой закалки при  $t$ -ре 1000° С и последующих отпусков при  $t$ -рах 400 и 450° С) (рис.). При  $t$ -ре 1000° С сплавы с содержанием до ~ 35 ат.% Mo представляют собой гамма-твердый раствор, а при большем содержании молибдена — смесь гамма-твердого раствора и твердого раствора на основе молибдена с ~ 2 ат.%  $U$ . Увеличение твердости к первому максимуму обусловлено ростом легированности  $\alpha'$ -фазы, дисперсности ее блочной структуры и искажений 3-го рода. Последующее снижение твердости к минимуму является результатом нарастания незавершенности превращения в пределах образования  $\alpha''$ -фазы. Вторичное увеличение твердости происходит в области существования  $\gamma^0$ - и  $\gamma^s$ -фаз, близких по кристаллической решетке к исходному гамма-твердому раствору. После отпуска наблюдается существенное увеличение твердости при

содержании 1—15 ат. % Мо, что обусловлено развитием превращения в  $\alpha'$ -фазу и дисперсионным твердением. Аналогичное явление наблюдается и для сплавов урана с ниобием, цирконием, титаном. Наибольшее практическое применение получили малолегированные сплавы («нормированный уран»), содержащие 0,04—0,12% Al, 0,02—0,04% Fe и 0,03—0,11% С. Такое легирование упрочняет уран, измельчает зерно, уменьшает огрубление поверхности и распухание ядерного горючего в реакторе. Применяют также малолегированные сплавы урана с молибденом (0,5—3%), обладающие высокой прочностью, в 100 раз меньшей скоростью ползучести и существенно большей стойкостью в ядерном реакторе, чем технический уран. Для тепловыделяющих элементов (ТВЭЛов) с большой энергонапряженностью применяют высоколегированные сплавы урана с молибденом (8—12%), отличающиеся высокой устойчивостью гамма-твердого раствора, существование которого обеспечивается при достаточной скорости выгорания даже в области его термодинамической неустойчивости — от комнатной т-ры до т-ры 550° С. Сплав, содержащий 9% Мо, служит ядерным горючим в ТВЭЛх первой атомной электростанции СССР. Стойкость У. с. к газовому распуханию увеличивается с повышением содержания молибдена. Так, объем сплава с 0,5% Мо после выгорания 0,6—0,62% при т-ре 450° С увеличился более чем на 100%, а сплав с 9% Мо после выгорания 0,52% при т-ре 500° С — только на 5%. Интенсивное распухание сплава с 10% Мо начинается при т-ре выгорания выше 600° С, в то время как для нелегированного урана оно наступает при т-ре 400° С. Известны также двойные и тройные сплавы урана с цирконием и ниобием (до 95%), молибденом и цирконием, молибденом и ниобием. Особый интерес представляют сплавы урана с плутонием, в к-рых существует непрерывный ряд твердых растворов ( $\gamma$ -U) — ( $\epsilon$ -Pu) и широкие области твердых растворов на основе альфа- и бета-урана, поскольку в них оба ком-

понента являются ядерным горючим. С марганцем, железом и никелем уран образует низкотемпературные *эвтектики*, привлекающие внимание как жидкотемпературное ядерное горючее. Интерметаллические соединения урана ( $UAl_3$ ,  $U_3Si$ ,  $U_6Fe$ ), карбиды ( $UC$ ,  $UC_2$ ) и нитриды ( $UN$ ,  $U_2N_3$ ) сами по себе или сплавы на их основе также используют в качестве ядерного горючего. Сплавы урана получают в основном прямым сплавлением компонентов в вакуумных индукционных печах и обрабатывают по той же технологии, что и уран. Монокристалл образуется восстановлением окислов урана ( $UO_2$  или  $U_3O_8$ ) углеродом в твердом состоянии или плавкой (в вакууме, в среде аргона) брикетов из металлического урана или окиси урана и порошкового углерода. Осн. область применения У. с. — атомная энергетика.

Лит.: Сокурский Ю. Н., Стерлин А. М., Федорченко В. А. Уран и его сплавы. М., 1971; Диаграммы состояния и фазовые превращения сплавов урана. М., 1972. О. С. Иванов.

**УСАДКА** — нежелательное уменьшение линейных размеров и объема материала. Наблюдается в металлах и металлических сплавах, керамических материалах и бетонах. У. металлов и металлических сплавов возникает в процессе кристаллизации и охлаждения. Зависит от природы и особенностей остывания металла. Влияет на его литейные св-ва: чем она меньше, тем они лучше. Способствует образованию усадочных раковин и усадочной пористости в литках и отливках. Неравномерная У. вызывает внутренние напряжения в отливках, а У. наплавленного металла при переходе из жидкого состояния в твердое приводит к напряжениям и деформациям при сварке. Усадочную раковину уменьшают, обогреть ту часть слитка (обычно верхнюю), где она расположена. Часть слитка, где находятся усадочная раковина и усадочная пористость, отрезают. У. учитывают при изготовлении модели, увеличивая ее размеры. Возникающая в процессе спекания материалов из металлических и неметаллических порошков У. приводит к уменьшению пористости заготовок. У. керамических материалов происходит в процессе сушки (обуславливается сближением частиц

глины) или обжига (вследствие удаления хим. воды и спекания), вызывая растрескивание. Уменьшают ее, добавляя к глине песок и другие примеси.

У. бетона происходит при твердении на воздухе и обусловлена испарением воды из капилляров цементного камня. Вызывает трещины в бетонных и железобетонных сооружениях. Устраняют ее, используя влажный режим твердения, а также применяя специальные покрытия, замедляющие быстрое высыхание твердеющего бетона.

Лит.: Гуляев Б. Б. Литейные процессы. М.—Л., 1960; Полухин П. И. [и др.]. Технология металлов. М., 1966; Августиник А. И. Керамика. Л., 1975. Л. М. Лобанов.

**УСТАЛОСТЬ МАТЕРИАЛОВ** — изменение механических и физических свойств материалов под длительным воздействием циклически изменяющихся во времени напряжений и деформаций, приводящее к их прогрессивному разрушению. Изменение состояния при усталостном процессе отражается на механических свойствах, макроструктуре, микроструктуре и субструктуре материала.

Это изменение протекает по стадиям и зависит от исходных прочности, пластичности, вязкости, макро- и микроструктуры, микрорельефа, остаточных напряжений, твердости, вида напряженного состояния, истории нагружения и влияния среды, от особенностей строения материала и параметров нагружения. На первой стадии У. м. начинается усталостное повреждение материала, т. е. необратимое снижение сопротивления разрушению. С накоплением повреждений наступает прогрессирующее разрушение материала, выражающееся в образовании сначала микротрещин в структурных составляющих и по их границам, а затем в перерастании микротрещин в макротрещины, окончательно разрушающие подвергающийся воздействию материал.

Вследствие этого осн. стадиями У. м. являются изменение до возникновения макротрещины и развитие макротрещины до окончательного разрушения. В зависимости от условий испытания скорость развития усталостной трещины и соотношение зоны ее развития и зоны долома изменяются (см. вклейку сс. 640 — 641). Количе-

ственно У. м. описывают зависимостью между накопленным повреждением и числом циклов или длительностью нагружения по параметру уровня циклических напряжений. Накопление циклического повреждения отражает деформирование материала как макронеоднородной и микронеоднородной среды.

Циклическое нагружение таких материалов порождает необратимые деформации в наиболее напряженных структурных звеньях, накапливающиеся с нарастанием числа циклов и длительности пребывания под нагрузкой. Их накопление обуславливает появление макротрещины как заключительного состояния на первой стадии усталостного разрушения. Кинетика изменения состояния материала на этой стадии проявляется: субмикроскопически — в изменении плотности дислокаций и концентрации вакансий; микроскопически — в образовании линий скольжения, экзотриций (выползаний пачек атомных слоев из поверхности кристалла) и интрузий (узких впадин в полосах скольжения) на свободной поверхности, остаточных микронапряжений; механически — в изменении твердости, параметров петли упруго-пластического гистерезиса, циклического модуля упругости, а также макрофиз. св-в (акустического сопротивления, магнитного сопротивления, электрического сопротивления, плотности). На второй стадии усталостного разрушения накопление повреждений оценивают скоростью роста макротрещины и уменьшением статической прочности по отношению к прочности неповрежденного материала, в т. ч. характеристиками вязкости разрушения как критических значений интенсивности напряжений у края усталостной трещины. В зависимости от внешних условий У. м. сопровождается также фазовыми превращениями. Так, в условиях повышенных т-р и переменного нагружения выделяются и перераспределяются упрочняющие фазы, что иногда приводит к ускоренному ослаблению границ зерен; при длительных испытаниях в этом случае трещины возникают на границах зерен. Скорость

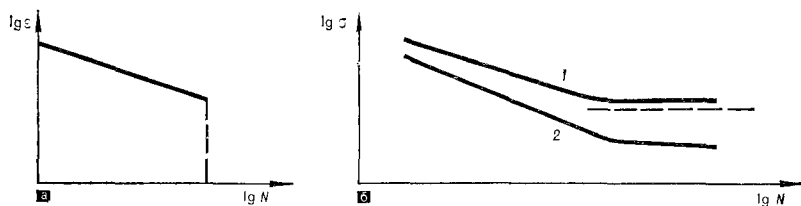
накопления усталостных изменений возрастает с увеличением переменной напряженности, вследствие чего число циклов, обуславливающее возникновение трещины или окончательное разрушение, зависит от величины напряжения. При наличии *концентрации напряжений* усталостное разрушение определяется макс. напряжениями, градиентами их распределения по сечению и структурными неоднородностями. Сопротивление материалов усталости обычно характеризуют кривой усталости (графической зависимостью между циклическим напряжением или деформацией и числом циклов до возникновения макротрещины или до окончательного разрушения). В зависимости от особенностей материала, т-ры испытания и физ.-хим. активности среды кривые усталости (рис.) имеют либо асимптотический характер (кривые первого типа), свойственный материалам более стабильных культур и в условиях более низких т-р, либо характер непрерывно снижающейся кривой с выпуклостью, обращенной к началу координат (кривые второго типа), свойственный материалам менее стабильных структур и в условиях более высоких т-р и активных сред. Величина амплитуды напряжения, являющейся асимптотой кривой усталости первого типа либо ограничением (по числу циклов) кривой усталости второго типа, представляет собой предел *выносливости материала*.

Если напряжения яе превышают предела *текучести*, У. м. связана лишь с микропластическими деформациями материала, не проявляющимися макроскопически. При таких напряжениях для усталостного разрушения необходимы сотни тысяч и миллионы циклов (*многоцик-*

ловая усталость»). Если же напряжения превышают предел текучести, У. м. сопровождается макроскопическими упруго-пластическими деформациями. Число циклов, необходимое для разрушения в этой области материала, измеряется сотнями и тысячами (см. *Малоцикловая усталость*).

Влияние объемности напряженного состояния на сопротивление У. м. определяется величиной напряжений и деформаций сдвига и растягивающими или сжимающими напряжениями, действующими по тем же площадкам. Сдвиговые факторы, обуславливающие пластическую деформацию, вызывающую накопление повреждений, усиливаются с увеличением всестороннего растяжения и ослабляются с увеличением всестороннего сжатия. Этим объясняется высокое сопротивление повторным контактным напряжениям, соответствующие пределы выносливости оказываются на порядок выше, чем при простом растяжении — сжатии. Сопротивление пластическому деформированию и соответственно усталостному повреждению повышается с увеличением частоты циклического нагружения, т. е. скорости деформирования, что сказывается более интенсивно в условиях повышенных т-р и действия активных сред. Этот эффект проявляется при повторном импульсном нагружении, т. е. на сопротивлении ударной усталости на первой стадии. После образования макротрещины импульсное воздействие ускоряет ее рост, снижая число циклов до полного разрушения. Усталостным разрушениям лучше сопротивляются материалы с повышенной прочностью, пластичностью и вязкостью. У таких материалов кривая

Кривые усталости материалов в малоцикловой (а) и многоцикловой (б) областях: 1 — кривая первого типа; 2 — кривая второго типа.



усталости нечуже, предельные амплитуды и число циклов до разрушения больше. Такие материалы создают легированием и модифицированием, использованием вакуумной обработки и электропеплава (спикающих содержание вредных примесей), *термической обработки* (создающей мелкое и равномерное зерно), термомех. упрочнения, а также образования направленных структур при литье и обработке давлением. Стабилизация технологических процессов, контрольруемых статистически по усталостным свойствам, понижает влияние межплавочного и межпартиционного рассеяния, являющихся существенным фактором дисперсии характеристик усталости (см. *Дисперсия свойств*). Усталостные св-ва материалов с повышенной чувствительностью к концентрации напряжений (*высокопрочной стали, титана сплавов*) сильно зависят от состояния поверхности и в связи с этим от технологии механической, электрофизической или электрохимической обработки. При достаточно активном действии среды (повышенные т-ры, коррозия) сопротивление У. м. повышают выбором оптимального состава и структуры материала (аустенитные стали, *никеля сплавы*), а также *защитными покрытиями* (из биметаллических материалов, наплавочных материалов, материалов, нанесенных электролизом). Испытывают на У. м., осуществляя циклические нагружения механически или акустически. Для неразрушающего и приближенного определения предела выносливости используют измерение изменения жесткости в процессе испытания (измерение, напр., прогибов образца), т-ры саморазогрева, электр. сопротивления, *демпфирующей способности* и коэфф. *термического расширения* рабочей части образца как при стационарном нагружении, так и постепенно увеличивая амплитуду действующего на образец переменного напряжения. Каждая из этих характеристик отражает эффект *неупругости* и необратимых изменений материала при его циклическом деформировании.

Построение диаграмм их изменения в зависимости от амплитуды напряжений и числа циклов дает возможность оценить предел выносливости на одном образце. Применимость таких ускоренных оценок зависит от типа материала (шапр., саморазогрев не характерен для *алюминия сплавов* и нек-рых аустенитных сталей) и требует эксперимент. обоснования. Чтобы оценить сопротивление материалов распространению усталостных трещин при циклических испытаниях, измеряют протяженность и глубину трещины средствами *дефектоскопии* (или используя следящие приборы) и строят кривые, отражающие зависимость скорости роста трещины от числа циклов. Усталостные разрушения зарождаются в области структурных несовершенств (распределяющихся обычно случайным образом), вследствие чего характеристикам У. м. (числам циклов, разрушающим напряжением) свойственно рассеяние, подчиняющееся вероятностным закономерностям. Испытания на У. м. проводят на машинах, создающих циклическое нагружение в широком диапазоне частот, напряженных состояний, температур и сред. См. также *Акустическая усталость*. Лит.: Давиденков Н. Н. Усталость металлов. К., 1949; Писаренко Г. С. [и др.]. Прочность материалов при высоких температурах. К., 1966; Серенсен С. В., Гарф М. Э., Кузьменко В. А. Динамика машин для испытаний на усталость. М., 1967; Троценко В. Т. Усталость и неупругость металлов. К., 1971; Труфяков В. И. Усталость сварных соединений. К., 1973; Троценко В. Т. [и др.]. Методы исследования сопротивления металлов деформированию и разрушению при циклическом нагружении. К., 1974; Фридман Я. Б. Механические свойства металлов, ч. 2. М., 1974; Иванова В. С., Терентьев В. Ф. Природа усталости металлов. М., 1975; Серенсен С. В. Сопротивление материалов усталостному и хрупкому разрушению. М., 1975; Мэнсон С. Температурные напряжения и малоцикловая усталость. Пер. с англ. М., 1974.

[С. В. Серенсен.]

УСЫ — то же, что и *нитевидные кристаллы*.

**ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА** (от греч. *φάσις* — проявление) — то же, что и *диаграмма состояния*.

**ФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ** — анализ химической природы, состава, структуры, дисперсности и количества фаз, входящих в состав исследуемого многофазного материала. Отличается от элементного *химического анализа*, с помощью к-рого определяют содержание тех или иных элементов во всем материале, и от *вещественного анализа*, к-рым устанавливают наличие и количество определенных соединений элемента независимо от их распределения в отдельных фазах, составляющих исследуемый материал. Ф. а. осуществляют после разделения фаз или не прибегая к разделению, в равновесных или неравновесных системах либо в стадии превращения. В нем используют различные химические, физико-химические и физические методы: рентгеноструктурный, металлографический, петрографический, кристаллооптический, электронномикроскопический, термографический, объемный газовый и др. Важнейшей операцией Ф. а является разделение фаз, для чего обычно прибегают к хим. методам пассивирования, растворения и электрохим. методам селективного анодного растворения. Избирательность хим. методов растворения основана либо на существенных различиях в термодинамической устойчивости разделяемых фаз в условиях проведения анализа (термодинамическая селективность), либо на больших различиях в скорости взаимодействия различных фаз с применяемым реагентом, переводящим в раствор за определенное время в определенных условиях (т-ра, кислотность и т. п.) одни фазы и практически не успевающим растворить другие (кинетическая селективность). В электрохим. методах растворения (применяемых при анализе *электропроводных материалов*) также используют различную термодинамическую устойчивость фаз в условиях контакта с определенным раствором при заданном потенциале (или плот-

ности тока) либо (чаще) особенности электрохим. кинетики — различия потенциалов, при к-рых разделяемые фазы падают в электролите в активном, пассивном или транспассивном состоянии. Наряду с химическими и электрохимическими методами применяют разделение, основанное на различии плотности, магн. и электр. свойств фаз (после измельчения анализируемого материала). Полный Ф. а., напр., многофазных сплавов заключается в разделении сплава на фазы, определении количества каждой из них, определении хим. состава фаз и распределения легирующих элементов между ними, исследовании структуры фаз, определении их дисперсности, исследовании распределения элементов в кристаллической структуре фаз и установлении типа хим. связи между элементами в фазах. Ф. а. используют при изучении металлов, сплавов, *керамических материалов*, а также руд, шлаков и т. п.

*Лит.:* Фазовый химический анализ руд и минералов. Л., 1962; Физико-химические методы фазового анализа сталей и сплавов. М., 1970. В. Б. Спиваковский.

**ФАРФОР** (перс. *фахфур*) — спеченный *керамический материал* белого цвета, просвечивающий в тонком слое. Известен в Китае с 6—7 в. н. э., в Европе — с 18 в. Ф. получают спеканием тонкодисперсной массы, содержащей глинистые материалы (*глину, каолин*), *кварц и полевошпат*. Состоит он из кристаллической и стекловидной фаз. Различают Ф. твердый (с небольшим к-вом плавней) и мягкий (с повышенным к-вом плавней). Т-ра обжига твердого Ф. до 1450° С, мягкого Ф. 1250—1350° С. В массе классического твердого Ф. содержится 25% кварца, 25% полевошпата и 50% глины и каолина. В обожженном твердом Ф. 50—60% стекловидной фазы, его кристаллическая фаза включает пеперожденный (остаточный) кварц и повообразования — *муллит* и кристобалит. Твердый Ф. отличается значительной мех. прочностью, высокими электроизоляционными св-вами, хим. и тер-

мической стойкостью (стойк противив всех кислот, кроме плавиковой). Его объемная масса 2,42—2,50 г/см<sup>3</sup>; закрытая пористость 4,2—8%; прочность на изгиб 800—1450 кгс/см<sup>2</sup>; коэфф. термического расширения  $(4 \div 6,5) 10^{-6} \text{ град}^{-1}$ ; относительная диэлектрическая проницаемость 5,2—6,0; тангенс угла диэлектрических потерь при частоте 50 гц — 0,02—0,04; пробивное напряжение 30—40 кв/мм. Твердый Ф. применяют для изготовления электр. изоляторов, хим. оборудования, пирометрических труб, санитарно-технических изделий, лучших сортов бытовой керамики и др. Мягкий Ф. содержит 25—35% глинистых веществ, 20—45% кварца, 30—36% полевого шпата. Содержание стекловидной фазы в нем более 50%. Повышенное к-во стекловидной фазы увеличивает просвечиваемость мягкого Ф., но снижает его мех. прочность и термостойкость. Мягкий Ф. применяют для изготовления бытовых и художественных изделий. Широкое распространение получил электротехнический Ф., большая часть марок к-рого относится к твердому Ф. В его массу в качестве плавня вводят пегматиты. В зависимости от мех. прочности электротехнический Ф. подразделяют на три группы. Ф. первой группы представляет собой нормальный (рядовой) полевошпатовый материал, используемый при изготовлении высоковольтных изоляторов. В массе такого материала содержится 20—25% кварца, 40—45% глины и каолина и 30% полевого шпата. Ф. второй группы обладает повышенной мех. прочностью, что обуславливается высокой дисперсностью непластичных сырьевых материалов, высоким содержанием кварца (27—35%) и низким содержанием полевого шпата (17—22%). Его применяют для изготовления высоковольтных изоляторов с повышенной мех. прочностью. Ф. третьей группы — высокопрочный флюоземистый материал, в к-рый взамен части кварцевых компонентов вводят окись алюминия, что приводит к увеличению содержания кристаллического муллита и корунда. Такой Ф. используют для изготовления высокопрочных аппаратных и вакуум-плотных изоляторов. Фарфоровые изделия получают формовани-

ем пластичных фарфоровых масс в металлических и гипсовых формах, протяжкой через мушкетеры поршневых и вакуумных прессов, литьем в гипсовые формы с последующим обжигом. Низковольтные установочные изоляторы изготавливают прессованием в металлических пресс-формах из порошка (прессованный Ф.). Поверхность изделий из Ф. обычно покрывают белой или цветной глазурью, создающей гладкую поверхность и повышающей мех. прочность. Ф., не покрытый глазурью, наз. бисквитным и используют преим. для изготовления художественных изделий (статуэток, барельефов и др.). На электр. изоляторы иногда наносят полупроводящие глазури, чтобы выравнивать при загрязнении распределение напряжения по поверхности изоляторов. Белизну Ф. повышают применением сырьевых материалов с минимальным содержанием красящих окислов железа и титана, в частности уменьшением до минимума содержания глины, добавлением в массу в качестве пластификатора бентонита, а также переводом в процессе обжига содержащихся в массе окислов железа в закисную форму. Среднее положение между твердым Ф. и фаянсом занимает полуфарфор. Он прочнее фаянса, у него меньше пористость. Изготавливают его из тех же основных материалов, к-рые применяют для изготовления твердого Ф. Полуфарфор служит для изготовления санитарно-строительных изделий, столовой посуды и др. См. также Радиофарфор, Ультрафарфор.

Лит.: Химическая технология керамики и огнеупоров. М., 1972; Августинчик А. И. Керамика. Л., 1975.

Г. И. Барашенков.

**ФАЯНС** [франц. faïence, от назв. итал. города Фаэнца (Faenza)] — мелкопористый керамический материал, покрытый прозрачной легкоплавкой глазурью. Был известен еще в Древнем Египте, Китае (4—5 вв.) и др. странах. Цвет светлый до белого. Отличается от фарфора большей пористостью. Различают Ф. твердый (полевошпатовый) и мягкий (известковый и глинистый). Твердый Ф. состоит из глины и каолина (45—

65%), кварца (25—40%) и полевого шпата (4—12%). Св-ва Ф., содержащего 10—12% полевого шпата, близки к св-вам полуфарфора. Водопоглощение неглазурованного Ф. 9—12%. Плотность твердого Ф.  $\sim 2,6 \text{ г/см}^3$ ; объемная масса 1,9—2,0  $\text{г/см}^3$ ; общая пористость 25—28%; предел прочности на сжатие 1000—1500  $\text{кгс/см}^2$ ; предел прочности на изгиб 150—250  $\text{кгс/см}^2$ ; модуль упругости 2300—2400  $\text{кгс/см}^2$ ; коэфф. термического расширения  $(6 \div 8) 10^{-6} \text{ град}^{-1}$ . Мягкий известковый Ф. состоит из глинистых веществ (35—55%), кварца (30—40%) и мела или доломита (5—20%); мягкий глинистый Ф. — из глинистых веществ (75—83%), кварцевого песка или обожженного кварца. Мягкий Ф. по сравнению с твердым более порист (водопоглощение до 21%), легок, у него низкая мех. прочность. Ф. изготовляют из каолина и пластичных беложгущихся огнеупорных глин; непластичными компонентами служат кварц, а также фаянсовый бой или шмот, плавнями — полевой шпат или его заменители (*пегматит*, нефелиновый сиенит и *перлит*). Процесс изготовления изделий из Ф. включает, кроме подготовки исходной массы, формовку заготовки методами пластического формования, напр. раскатывания массы по стенкам гипсовой формы, литья шликера в гипсовые формы или гидростатического прессования. После формования изделия из Ф. высушивают, обжигают (первый — утильный — обжиг при  $t$ -ре  $\sim 1100^\circ \text{C}$ ), покрывают легкоплавкой глазурью и снова обжигают (второй — полнотой — обжиг при  $t$ -ре  $\sim 1050^\circ \text{C}$ ). В процессе произ-ва изделий используют автоматизированные поточные линии. Ф. применяют для изготовления санитарно-строительных изделий (плиток для внутренней облицовки стен, архитектурных деталей, санитарно-технической керамики), а также посуду и художественных изделий, часто украшаемых керамическими красками. В произ-ве санитарно-технических изделий Ф. постепенно вытесняется полуфарфором и фарфором.

**ФЕЛЬЗИТ** [от англ. *fel(d)spar* — полевой шпат] — кислая эффузивная порода, лишенная порфировых выделений и обладающая скрытокристаллическим (частично микрокристаллическим) строением. Ф. наз. также скрытокристаллическую (но не стекловатую) основную массу порфировых эффузивных пород. Ф. состоит преим. из кварца и полевых шпатов. По хим. составу соответствует *гранитам*. Структура Ф. (фельзитовая структура) характеризуется беспорядочным расположением мельчайших кристаллических и субкристаллических минеральных образований (чешуек, волокон) в сочетании с небольшим количеством стекловатого материала. Различают структуру первичную, образовавшуюся при быстром остывании магмы, и вторичную, возникшую при девитрификации стекла. Текстура Ф. массивная. Ф. — распространённая вулканическая порода, образовавшаяся в результате излияния и застывания лав (покровы, потоки, залежки) или кристаллизации кислой магмы в приповерхностных условиях (жильные тела). Ф. наряду с другими эффузивными породами применяют для мощения дорог, в качестве *бутового камня* и как *кислотоустойчивый материал*; наиболее высококачественные разновидности Ф. используют для облицовки цоколей зданий.

Лит.: Заваляцкий А. Н. Изверженные горные породы. М., 1961.

В. И. Орса.

**ФЕНАКИТ** [от греч. *φέναιξ* (*fénaix*) — обманщик],  $\text{Be}_2[\text{SiO}_4]$  — минерал класса *силикатов*. Хим. состав (%):  $\text{BeO}$  — 45,53;  $\text{SiO}_2$  — 54,47. Примеси: германий, бор, редкоземельные элементы. Структура островная, сингония тригональная, вид симметрии ромбоэдрический. Ф. образует кристаллы (до 10—15 см), лучистые сростки (до 1 см), зернистые агрегаты. Для кристаллов характерен ромбоэдрический, реже — призматический габитус. Главные простые формы: призма  $\{10\bar{1}0\}$ , ромбоэдры  $\{10\bar{1}1\}$ ,  $\{1\bar{1}23\}$ ,  $\{1\bar{2}3\bar{2}\}$ . Двойники прорастания по  $\{10\bar{1}0\}$  с двойниковой осью  $c$ . Образует сростания с *флюоритом*, часто содержит вклю-



несовершенная и по (1011) едва заметная (см. *Спайность минералов*). Плотность 2,966—3,001 г/см<sup>3</sup>. Твердость 7,5—8. Бесцветный, белый, желтоватый, винно-желтый, розовый, коричневый. Под действием солнечных лучей некоторые Ф. обесцвечиваются (см. *Цвет минералов*). Блеск стеклянный (см. *Блеск минералов*). Излом раковистый (см. *Излом минералов*). Прозрачный. Окрашенные разности слабо плеохроируют (см. *Плеохроизм*). Слабо флюоресцирует голубым, желтым, реже — зелено-зеленым цветом. Светится в катодных лучах, термолюминесцирует. Показатели преломления:  $n_g = 1,670$ ;  $n_o = 1,654$ ;  $n_g - n_o = 0,016$ . Ф. из-

вестен в *пегматитах* (образуется на поздних стадиях пневматолитово-гидротермальной деятельности), в месторождениях контактного типа (десилифицированные слюдисто-флюоритовые грейзены, пироксен-альбит-микроклиновые метасоматиты), в гидротермальных флюоритовых, полевошпат-флюоритовых, альбит-бавенитовых и кварцевых жилах, а также в жилах альпийского типа. Синтезированы из расплава (т-ра 700—1300° С) и из гидротермальных растворов (т-ра 300—500° С, рН = 4,8—8,3). Ф. используют в ювелирном деле, в ассоциации с др. бериллийсодержащими минералами — при получении бериллия.

Лит.: Лазаренко Е. К. Курс минералогии. М., 1971; Минералы. Справочник, т. 3, в. 1. М., 1972. Д. К. Вольяж. **ФЕРМИЙ** [Fermium, по имени итал. физика Э. Ферми (Е. Fermi)], Fm — искусственно полученный радиоактивный хим. элемент, ат. в. 100; относится к *актиноидам*. Для Ф. характерны степени окисления + 3 и + 2, более устойчива степень окисления + 3. Первый идентифицированный изотоп <sup>255</sup>Fm был извлечен из радиоактивной пыли, собранной в 1952 после взрыва американского термоядерного устройства. Этот изотоп образовался в результате захвата во время взрыва ядрами <sup>238</sup>U 17 нейтронов и последующих бета-распадов. Стабильных изотопов не имеет. Известны 15 изотопов Ф. с массовыми числами от 244 до 258. Наиболее долгоживущий из них — альфа-радиоактивный изотоп <sup>257</sup>Fm с периодом по-

лураспада 100,5 дня. Есть сведения о существовании спонтанно делящегося изотопа <sup>259</sup>Fm с периодом полураспада около 1,5 сек. При длительном и мощном облучении в ядерном реакторе удается накопить весомые количества изотопа <sup>257</sup>Fm. Данных относительно получения Ф. в металлическом состоянии нет. Мишени изотопа <sup>257</sup>Fm используют в исследовательских работах в области ядерной физики, в частности для синтеза и изучения свойств более тяжелых изотопов фермия.

Лит.: Мясоедов Б. Ф. [и др.]. Аналитическая химия трансплутониевых элементов. М., 1972; Хайд Э., Перлман И., Сиборг Г. Ядерные свойства тяжелых элементов, в. 1. Пер. с англ. М., 1967. Г. Н. Флеров.

**ФЕРРИМАГНИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ**, ферриты — неметаллические твердые магнитные материалы. Комплексные окислы переходных металлов, образуемые окисью железа Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и окислами некоторых металлов. Впервые получены (1909) в Германии. Св-ва Ф. м. зависят от хим. состава и кристаллической структуры. Наиболее широко распространены Ф. м., кристаллическая структура которых подобна структуре природных минералов — шпинели, граната, магнетоплюмбита и др. Различают Ф. м. магнитно-мягкие, магнитно-твердые и спец. назначения. Обозначения марок Ф. м. состоят из чисел, обозначающих номинальную величину осн. параметра материала (начальной магн. проницаемости  $\mu_a$ ); букв, характеризующих принадлежность к магнитно-мягким (НМ, НН, ВЧ) или магнитно-твердым (БИ, БА, ФК) материалам, и чисел, означающих различие марок по св-вам. Магнитно-мягкие Ф. м., к-рым присуща высокая магнитная проницаемость, способны намагничиваться до насыщения уже в слабых магн. полях и отличаются малыми потерями на перемагничивание. В качестве магнитно-мягких используют марганецципковые, никельцинковые (табл. 1 с. 636) и др. материалы. У марганеццинковых Ф. м. по сравнению с никельцинковыми в несколько раз меньше потери на гистерезис, более высокая индукция и меньше темпера-

турный коэфф. магнитной проницаемости. Марганецциниковые Ф. м. относятся к низкочастотным, их применяют при частотах до нескольких мегагерц. Никельциниковые Ф. м. относятся к высокочастотным магн. материалам, их используют в области до сотен мегагерц. Магнитно-мягкие Ф. м. используют для изготовления сердечников трансформаторов, катушек индуктивности, фильтров, контуров, магн. антенн, статоров и роторов высокочастотных моторчиков, деталей отклоняющих систем телевизионной аппаратуры и т. п. (см. также *Магнитно-мягкие материалы*). Магнитно-твердые Ф. м. обладают гексагональной структурой и характеризуются значительными величинами остаточной индукции и коэрцитивной силы, обу-

словленными большим значением одноосной магнитокристаллической анизотропии этой структуры. Важнейшая характеристика магнитно-твердых Ф. м. — величина магн. энергии, пропорциональная произведению максимально достижимого значения его магн. индукции на напряженность соответствующего магн. поля. Материалы этого класса используют для изготовления пост. магнитов. Чаще всего с этой целью применяют феррит бария  $BaO \cdot 6Fe_2O_3$ , феррит стронция  $SrO \cdot Fe_2O_3$  и феррит кобальта  $CoO \cdot Fe_2O_3$ . Магн. параметры магнитов из феррита бария составляют около 70—75% от теоретически возможных значений остаточной индукции и магн. энергии и около 25% коэрцитивной силы. Феррит стронция аналогичен ферриту бария, но обладает большей коэрцитивной силой. Магн. параметры магнитов из феррита кобальта уступают

Таблица 1. Свойства магнитно-мягких ферритмагнитных материалов

Марка материала	$D$ , г/см <sup>3</sup>	$\mu_a$	$\alpha \cdot 10^3$ (в интерва- ле темпе- ратур 20—70° С), град <sup>-1</sup>	$\operatorname{tg} \delta / \mu_a \cdot 10^3$			$\rho$ , ом·м	$\theta$ , °С, не ниже	$t_{\text{раб.}}$ , °С
				при $H$ , э		при единице частоты, мГц			
				0,01	0,1				
Марганеццинковые материалы									
6000НМ	5,0	$6000 \pm \frac{200}{1200}$	$0,2 \div 1,5$	40	60	0,002	0,1	120	110
2000НМ	4,6	$2000 \pm \frac{500}{300}$	$-2 \div 4,5$	15	45	0,1	0,5	200	180
1000НМ	4,5	$1000 \pm 200$	$-0,5 \div 8,5$	15	45	0,1	0,5	200	180
700НМ	4,4	$700 \pm 150$	$0,12 \div 1,0$	80	—	3	20	240	220
Никельцинковые материалы									
2000НН	5,0	$2000 \pm \frac{400}{200}$	3	100	300	0,1	10	70	70
1000НН	5,0	$1000 \pm 200$	5	85	200	0,1	20	110	100
600НН	4,8	$600 \pm \frac{200}{100}$	6	25	125	0,1	$10^2$	110	110
150ВЧ	4,8	$150 \pm 20$	$\pm 4$	135	—	12	$10^4$	400	360
30ВЧ2	4,8	$30 \pm 5$	$\pm 5$	85	—	5	$10^5$	450	430
20ВЧ	3,7	$20 \pm \frac{8}{2}$	$\pm 5$	300	—	5	$10^4$	450	430
300НН	4,8	$300 \pm \frac{50}{20}$	35	35	—	1	$10^6$	120	110
150НН1	4,9	$150 \pm \frac{10}{15}$	—	—	—	—	$10^5$	250	230
60НН	5,0	$60 \pm 5$	50	200	—	0,5	$10^8$	350	330
10ВЧ	4,9	$10 \pm \frac{4}{1}$	120	1350	—	150	$10^8$	500	450

Примечание:  $\theta$  — температура Кюри.

аналогичным параметрам магнитов из феррита бария и стронция. Однако магниты из феррита кобальта отличаются заметно меньшим (приблизительно в четыре раза) температурным коэфф. линейного расширения, что часто позволяет использовать их при эксплуатации в области отрицательных т-р. Бариевые магниты подразделяют на анизотропные (БА) и изотропные (БИ) (табл. 2). Анизотропные магниты обладают анизотропными магн. св-вами (в результате прессыования магнитов в магн. поле 640—800 кПа/м вдоль направления ориентации зерен), значительно превосходящими характеристики изотропных магнитов. Ф. м. марки 1,5ФК изготовляют на основе феррита кобальта  $\text{CoO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ . К Ф. м. с п е ц и а л ь н о г о п а з н а ч е н и я о т н о с я т с я ферриты с прямоугольной петлей гистерезиса, ферриты для сверхвысокочастотных устройств, магнито-стрикционные ферриты и др. У сердечника из феррита с прямоугольной петлей гистерезиса два устойчив. магн. состояния, соответствующих положительному и отрицательному значениям остаточной магн. индукции. Такой сердечник представляет собой магн. элемент хранения и переработки двоичной информации. Ферриты с прямоугольной петлей гистерезиса используют в качестве элементов для запоминающих устройств с быстрой выборкой. Ферриты для сверхвысокочастотных устройств, помещенные внутрь волновода, могут изменять структуру поля и скорость распределения волн в широком диапазоне. Ферриты в таких устройствах используют при одновременном действии на

Таблица 2. Свойства магнитно-твердых ферромагнитных материалов

Марка материала	$B_r$ , Гс	$H_c$ , э	$(BH)_{\text{макс}} \times 10^{-6}$ , Гс·э	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>
0,7БИ	1800—2100	1400—1600	0,7—0,8	$10^3$
1БИ	1900—2200	1600—1800	0,8—1,1	$10^3$
ЭБА	3000—3500	2300—2900	2,0—2,9	$10^3$
2БА1	2800—3300	2400—3000	1,8—2,5	$10^3$
ЗБА	3500—4000	1600—2200	3,0—3,5	$10^3$
1,5ФК	2400—2700	1350—1900	1,4—1,7	$10^2$

них переменного магн. поля сверхвысокочастотного диапазона и постоянного магн. поля. В этих условиях магн. проницаемость является тензорной величиной. Используемые в произ-ве Ф. м. окислы образуются в процессе термического разложения солей и гидроокисей. Наиболее распространенные методы приготовления шихты (смеси окислов): из смеси порошкообразных окислов (окисная технология), термическое разложение солей соответствующих металлов (солевая технология) и совместным осаждением солей и гидроокисей соответствующих металлов. Ф. м., изготовленные разложением серпикислых солей, наз. о к с и ф е р а м и. Лит.: М и к а э л я н А. Л. Теория и применение ферритов на сверхвысоких частотах. М.—Л., 1963; Р а б к и н Л. И., С о с к и н С. А., Э п ш т е й н Б. Ш. Ферриты. Л., 1968; П р е о б р а ж е н с к и й А. А. Магнитные материалы и элементы. М., 1976; С м и т Я., В е й н Х. Ферриты. Пер. с англ. М., 1962; С и т и д з е Ю., С а т о Х. Ферриты. Пер. с япон. М., 1964; Л а к с Б., Б а т т о н К. Сверхвысокочастотные ферриты и ферримагнетики. Пер. с англ. М., 1965.

Т. Я. Гридасова.

**ФЕРРИТ** (от лат. ferrum — железо) — структурная составляющая сталей и чугунов, к-рая представляет собой *твердый раствор* углерода в альфа-железе. Впервые исследован (в начале 19 в.) рус. металлургом П. П. Аносовым. Растворимость углерода в альфа-железе при т-ре 723°С достигает 0,025%. Ф. образуется из *аустенита* при медленном охлаждении сплавов от т-р аустенитной области. Т-ра возникновения Ф. в сплавах, содержащих более 0,8% С, составляет 723°С. Если сплавы содержат менее 0,8% С (доэвтектоидные стали), т-ра образования первых кристаллов Ф. в условиях медленного охлаждения снижается от 910 до 723°С по линии GS диаграммы состояния *железо — углерод*. Выделение Ф. в доэвтектоидных сталях происходит путем образования зародышей *альфа-фазы* на границах зерен аустенита и последующего их роста, контролируемого *диффузией* углерода в еще не превратившийся аустенит. В связи с этим форма и размер ферритных зерен не соответствуют форме и размерам зерен исходного аустенита. Кристаллы

Ф., полученного в условиях медленного охлаждения, обычно правильной равноосной формы (рис.). С увеличением скорости охлаждения они приобретают игольчатую форму. Игольчатый или пластинчатый характер выделений альфа-фазы связан с определенной кристаллографической ориентацией кристаллов Ф. по отношению к исходному аустениту. Такие структуры наз. *видманштитовыми структурами*. Игольчатый Ф. проявляется особенно четко, если превращение аустенита происходит в средней области т-р (600—650° С для *углеродистых сталей*). При более низкой т-ре превращения образуются «перистая» структура. Процессы, происходящие при этом, наз. процессами формирования феррито-бейнитных структур. Предел прочности на растяжение Ф. 25—30 кгс/мм<sup>2</sup>, предел текучести 12—30 кгс/мм<sup>2</sup>, удлинение 30—50%, сужение 60—85%, твердость 80—100 НВ. Ф. сильно ферромагнитен (до т-ры 770° С), у него сравнительно высокие теплопроводность и электропроводность. При нагреве стали первые зародыши *гамма-фазы* возникают на границе раздела феррит — цементит. Последующее превращение ферритокарбидной смеси в аустенит определяется диффузией углерода от цементитных кристаллов через участки аустенита к фронту превращения.

Лит.: Металловедение и термическая обработка стали. Справочник, т. 1. М., 1961; Гуляев А. П. Металловедение. М., 1966; Лахтин Ю. М., Леонтьева В. П. Материаловедение. М., 1972.

М. В. Белоус.

**ФЕРРИТИЗАЦИЯ** — превращение исходной структуры *белого чугуна* в структуру *феррита* с включениями хлопьевидного графита. Осуществляется медленным (20—25 ч) нагревом до т-ры 950—1000° С с выдержкой 10—15 ч, в процессе к-рой происходит *графитизация* избыточного *цементита*, медленным (6—12 ч) охлаждением до т-ры 740° С и длительной (30 ч) выдержкой при этой т-ре, обеспечивающей полную графитизацию цементита, входящего в состав *перлита*. Выдержка при т-ре 740° С может быть заменена медленным охлаждением от т-ры 770 до

700° С, обеспечивающим *кристаллизацию* по стабильной системе с выделением всего углерода в свободном состоянии. В образовавшемся ферритном *ковком чугуне* нет связанного углерода, в его металлической основе практически нет также перлита и структурно-свободных карбидов. Ускоренная Ф. (10—15 ч) обеспечивается предварительной *закалкой* отливок белого чугуна, создающей мелкозернистую структуру и внутренние напряжения, т. е. многочисленные центры кристаллизации графита. Ф. повышает пластичность и ударную вязкость, улучшает магн. св-ва и обрабатываемость отливок. Под Ф. понимают также реакцию образования *ферритомангнитных материалов* (ферритов) из окислов, гидроокисей и др. соединений.

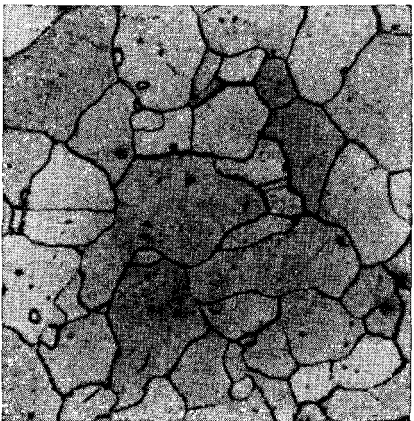
Лит.: Гуляев А. П. Термическая обработка стали. М., 1960; Гуляев А. П. Металловедение. М., 1966.

Л. Н. Тульчинский.

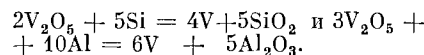
**ФЕРРИТЫ** — то же, что и *ферритомангнитные материалы*.

**ФЕРРОБОР** (от лат. *ferrum* — железо) — сплав железа с *бором*. Используется с 1893. Содержит, кроме бора, кремний, алюминий и др. примеси (табл.). Отличается высокой т-рой плавления, небольшой плотностью. Ф. получают выпечным способом (металло- или углетермическим) либо выплавляют в электр. печах из боратовой руды (плавленной или сырой), борного ангидрида, двухводного дибората кальция. В шихту, состоящую из запальной,

Микроструктура феррита, ×800.



основной и осадительных смесей, добавляют также *окалину* или железную руду, *известь*, иногда вводят закись никеля, окись хрома и др. окислы. В составных смесях шихты содержание железной руды, алюминия и извести различно. Сырье, из которого получают Ф., содержится только в основной смеси. Поставляют Ф. в измельченном виде. Ф. (0,0005—0,007%) повышает *прокаливаемость* и *жаропрочность* сталей,



Осн. сырьем для восстановления служит пятиокись ванадия, получаемая из ванадиевых концентратов химическим способом или чаще всего сложным переделом, заключающимся в последовательном повышении концентрации ванадия в продуктах пе-

#### Химический состав ферробора

Марка ферробора	Содержание элементов, %						
	B	Si	Al	C	S	P	Cu
ФБ-0	≥20	≤2	≤3	≤0,05	≤0,015	≤0,01	≤0,05
ФБ-1	≥17	≤2	≤3	≤0,20	≤0,05	≤0,03	≤0,05
ФБ-2	≥8	7—15	7—15	—	—	—	—
ФБ-3	≥8	≤12	≤12	—	—	—	—

значительно улучшает мех. св-ва и увеличивает плотность спеченных сплавов на основе железа (см. *Спеченные материалы*). Используют его для получения цементуемых сталей. Марки и хим. состав Ф. приведены в ГОСТе 14849—69.

Лит.: Е л ю т и н В. П. [и др.]. Производство ферросплавов. М., 1957; С а м с о н о в Г. В. [и др.]. Бор, его соединения и сплавы. К., 1960; Р ы с с М. А. Производство ферросплавов. М., 1968; Бор, кальций, ниобий и цирконий в чугунах и сталях. Пер. с англ. М., 1961.

В. П. Зайко, В. П. Попов.  
**ФЕРРОВАНДИЙ** — сплав *железа* с *ванадием*. Применяется с конца 19 в. Содержит, кроме ванадия, кремний, алюминий, углерод и др. примеси (табл.). Плотность сплава, содержащего 55—65% V, составляет 6,8—7,0 г/см<sup>3</sup>, т-ра плавления 1450—1520° С. Ф. получают гл. обр. восстановлением окислов ванадия кремнием (*ферросилицием*) и алюминием при наличии железа по реакциям:

переработки ванадийсодержащих железных руд (до 1,0% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>). Из таких руд в доменных или электродомных печах выплавляют ванадистый чугун (0,4—0,7% V), который затем перерабатывают в конверторе, получая сталь и *шлак*, содержащий ~8—18% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Далее шлак подвергают окислительному *обжигу* при наличии щелочных реагентов, переводя ванадий в растворимые соединения — *ванадаты* натрия и кальция. При выщелачивании обожженной шихты ванадий переходит в раствор, из которого при определенной кислотности и т-ре выпадает осадок (пятиокись ванадия), содержащий 80—90% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Осадок после просушивания плавят в дуговых электр. печах с магнетитовой футеровкой. Выплавка Ф. состоит из восстановительного (восстановление ванадия из его пятиокиси и обратных продуктов плавки при наличии железа) и рафинировочного (очистка сплава от кремния присадкой смеси пятиокиси ванадия и извести) процессов. Ф. получают из пятиокиси ванадия и металлотермическим (внепечным) способом. Непосредственно из шлака восстановлением его окислов углеродом и кремнием при наличии извести в дуговых электр. печах с магнетитовой футеровкой выплавляют ферросиликованадий, содержащий 8—13% V, 8—20% Si, 1—3% Ti, 5—8% Mn, 2—3,5% Cr и примеси

#### Химический состав феррованадия

Марка ферро- вана- дия	Содержание элементов, %						
	V	C	Si	P	S	Al	As
	не менее	не более					
Вд1	35,0	0,75	2,0	0,10	0,10	1,0	0,05
Вд2	35,0	0,75	3,0	0,20	0,10	1,5	0,05

(углерод, серу и фосфор). Ф. применяют в качестве легирующей добавки при выплавке спец. сталей. Хим. состав и марки Ф. приведены в ГОСТе 4760—49.

Лит.: Елютин В. П. [и др.]. Производство ферросплавов. М., 1957; Рысс М. А. Производство ферросплавов. М., 1968; Durrer R., Volkert G. Metallurgie der Ferrolegierungen. Berlin — Heidelberg — New York, 1972.

М. А. Рысс.

**ФЕРРОВОЛЬФРАМ** — сплав железа с вольфрамом. Применяется с 30-х гг. 19 в. Содержит, кроме вольфрама, молибден, марганец, медь и др. примеси (табл.). Плотность промышленных сплавов 12,6—14,3 г/см<sup>3</sup>, т-ра плавления выше 2600° С. Ф. получают гл. обр. восстановлением окислов вольфрама и железа, содержащихся в вольфрамитовом и шеелитовом концентратах, по реакциям:  $WO_3 + 3C = W + 3CO$ ;  $2WO_3 + 3Si = 2W + 3SiO_2$  и  $WO_3 + 2Al = W + Al_2O_3$ . Восстановителями служат: при плавке в печи — углерод (пековый или нефтяной кокс) и кремний (ферросилиций), при внепечном процессе — алюминий или смесь его с кремнием. Если необходимо, в шихту вводят флюсы и железную стружку (руды). Сплав выплавляют в дуговых электр. печах с вращающейся ванной, откуда его вычерпывают машиной. Рабочая футеровка печей — из богатого (более 80% W) сплава. Ф. получают также металлургическим (внепечным) способом. Применяют для выплавки инструментальных сталей и спец. конструкционных сталей. Марки и хим. состав Ф. приведены в ГОСТе 47293—71.

Лит.: Елютин В. П. [и др.]. Производство ферросплавов. М., 1957; Рысс М. А. Производство ферросплавов. М., 1968; Durrer R., Volkert G. Metallurgie der Ferrolegierungen. Berlin — Heidelberg — New York, 1972. М. А. Рысс.

**ФЕРРОЗОНДОВЫЙ МЕТОД ДЕФЕКТОСКОПИИ** — метод дефектоскопии, основанный на создании полей рассеяния магнитного потока на дефектах намагничиваемого изделия; один из методов магнитной дефектоскопии. Для осуществления контроля испытательный феррозонд помещают в непосредственной близости от изделия или приводят в контакт с ним. Чтобы локализовать контроль, измеряют градиент напряженности магн. поля, а также отдельно ее нормальную и тангенциальную составляющие. Если необходимо измерить степень намагничивания небольших (в несколько микрометров) участков, изделие помещают внутрь феррозонда, где находится воспринимающий элемент. В простейшем случае феррозонды, выполняющие функции возбуждающего и воспринимающего элементов, выполняют в виде двух катушек с сердечником из материала с высокой магнитной проницаемостью (напр., пермаллой). Источником тока возбуждения служит стабилизированный электронный генератор, нагрузкой к-рого является возбуждающая катушка. Выходное напряжение воспринимающей катушки усиливают и выпрямляют с помощью фазового детектора, а затем подают на регистрирующий прибор. Чтобы повысить точность, катушки используют попарно в одном или нескольких феррозондах. Подбором размеров феррозонда и частоты возбуждения получают линейную зависимость между выходным напряжением воспринимающей катушки и напряженностью

# Химический состав ферровольфрама

Марка ферровольфрама	Содержание элементов, %												
	W	Mo	Mn	Si	C	P	S	Cu	As	Sn	Sb	Bi	Pb
	не менее	не более											
B1	72	1,5	0,4	0,5	0,3	0,04	0,08	0,15	0,04	0,08	0,03	0,03	0,03
B2	71	2,0	0,5	0,8	0,5	0,06	0,10	0,20	0,06	0,10	—	—	—
B1a	80	6,0	0,2	0,8	0,10	0,03	0,02	0,10	—	—	—	—	4,0

магн. поля. Применяют также феррозонды, в к-рых воспринимющими элементами служат генераторы эдс Холла с пластинами из *полупроводниковых материалов*. Благодаря высокой чувствительности феррозондов к магн. полям ( $10^{-6}$  э) с помощью Ф. м. д. выявляют мельчайшие дефекты. Ф. м. д. применяют для контроля изделий из *ферромагнитных материалов* и цветных металлов, для аstaticеского измерения *коэрцитивной силы* и локального измерения твердости материалов.

Лит.: Неразрушающие испытания (Справочник), кн. 2. М.—Л., 1965; Денель А. К. Дефектоскопия металлов. М., 1972; Неразрушающий контроль металлов и изделий. Справочник. М., 1976.

М. Е. Гурезич.

**ФЕРРОМАГНИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ**, ферромагнетики — материалы, для которых характерно явление самопроизвольной намагниченности. К Ф. м. относятся железо, кобальт, никель и гадолиний, а также сплавы их между собой и с неферромагнитными элементами. В зависимости от способности намагничиваться и областей применения Ф. м. подразделяют на магнитно-мягкие и магнитно-твердые. Магнитно-мягкие Ф. м. обладают высокой начальной и макс. магнитной проницаемостью, малой коэрцитивной силой и небольшими потерями на гистерезис. Типичными магнитно-мягкими Ф. м. являются железо и его сплавы с кремнием (*трансформаторные стали, электротехнические стали*), сплавы железа с никелем (*пермаллой*) и с кобальтом (*пермендюр*). Осн. параметры магнитно-мягких Ф. м.: намагниченность насыщения  $8000 \div 23\,500$  гс; начальн. магн. проницаемость  $200 \div 100\,000$  гс/э; макс. магп. проницаемость  $2000 \div 1\,000\,000$  гс/э; коэрцитивная сила  $0,005 \div 1$  э; *Кюри точка*  $400 \div 770^\circ\text{C}$ ; удельное электрическое сопротивление ( $55 \div 160$ )  $10^{-6}$  ом·см; потери на гистерезис в магн. поле  $B = 5000$  гс составляют  $10 \div 5000$  эрг/см<sup>3</sup> (см. также *Магнитно-мягкие материалы*). Магнитно-твердые Ф. м. обладают высокими значениями коэрцитивной силы, остаточной магн. индукции и макс. магн. энергии. Типичные магнитно-твердые Ф. м.: *углеродистая сталь, вольфрамовая сталь, кобальтовая сталь, хромистая*

*сталь, сплавы альни, альнико, магнико, тикональ*, платиновые сплавы и соединения кобальта с редкоземельными элементами типа  $\text{RCO}_5$ . Осн. параметры магнитно-твердых Ф. м.: остаточная индукция ( $8 \div 12,5$ )  $10^3$  гс; коэрцитивная сила ( $60 \div 4000$ ) э; макс. магн. энергия ( $0,22 \div 21$ )  $10^6$  гс·э (см. также *Магнитно-твердые материалы*). В ферромагнитном состоянии Ф. м. присущи паличие микрообластей (доменов) с самопроизвольной намагниченностью, не зависящей от внешнего магн. поля и возникающей вследствие сильного взаимодействия между спиновыми магн. моментами соседних атомов, обусловленного их электронным обменом (энергия этого взаимодействия наз. обменной энергией). Магн. св-ва Ф. м. существенно зависят от хим. состава, структурного и энергического состояния. С повышением т-ры Ф. м. на ориентирующее действие обменной энергии накладывается разориентирующее действие энергии тепловой, вследствие чего при достижении точки Кюри самопроизвольная намагниченность доменов практически исчезает и материал становится парамагнитным (см. *Магнитные материалы, Парамагнитные материалы*). Ф. м. применяют для изготовления магнитопроводов, сердечников, постоянных магнитов и др. частей электро- и радиотехнических устройств. См. также *Антиферромагнитные материалы*.

Лит.: Вонсовский С. В. Магнетизм. М., 1971; Визорт Р. М. Ферромагнетизм. Пер. с англ. М., 1956.

В. А. Горбатюк.

**ФЕРРОМАРГАНЕЦ** — сплав *железа с марганцем*. Используется с 20-х гг. 19 в. Содержит, кроме марганца, углерод, кремний, фосфор, серу и др. примеси. Сырьем для произ-ва Ф. служат концентраты ( $> 34\%$  Mn), получаемые из марганцевых руд (до 27% Mn) гравитационным обогащением. Различают Ф. электропечной (низко-, среднеуглеродистый и углеродистый) и доменный (углеродистый) (табл. 1, 2 с. 642). Электропечной Ф. получают в электр. печах угле- или силикотермическим способом, восстанавливая марганец углеродом или кремнием силикомарганца. Осн.

вредной примесью сплава является фосфор, к-рый полностью переходит в жидкую сталь. Поэтому для произ-ва электропечного Ф. с низким содержанием фосфора часть концентрата проплавляют в электр. печах с небольшим количеством кокса. При этом восстанавливается значительное количество фосфора и железа (более

Таблица 1. Химический состав электропечного ферромарганца

Марка ферромарганца	Содержание элементов, %				
	Mn	C	Si	P	S
	не менее	не более			
ФМн0,5	85,0	0,5	2,0	0,3	0,03
ФМн1,0А	85,0	1,0	1,5	0,1	0,03
ФМн1,0	85,0	1,0	2,0	0,3	0,03
ФМн1,5	85,0	1,5	2,5	0,3	0,03
ФМн78А	78,0	7,0	2,0	0,05	0,03
ФМн78К	78,0	7,0	1,0	0,35	0,03
ФМн78	78,0	7,0	2,0	0,35	0,03
ФМн75К	75,0	7,0	1,0	0,45	0,03
ФМн75	75,0	7,0	2,0	0,45	0,03
ФМн75АС	75,0	7,0	2,0—4,0	0,05	0,03

90%) и частично марганец, вследствие чего получают малофосфористый переделный шлак (0,015% Р и до 48% Мп) и попутный сплав (50—60% Мп и 3% Р). Малофосфористым переделным шлаком заменяют часть концентрата в осн. произ-ве сплава, а попутный сплав используется при выплавке *фосфористых чугунов* и сталей. Особо чистые сплавы выплавляют только из малофосфористого шлака. Марганец и железо не образуют хим. соединений, однако им свойственна полная взаимная *растворимость* в жидком состоянии. Поскольку т-ра плавления марганца 1244° С, у всех Ф. т-ра плавления ниже, чем у железа (1536° С), а примеси (углерод, кремний) дополнительно ее понижают. Углеродистый Ф., содержащий более 80% Мп, склонен к рассыпанию. Доменные Ф. выплавляют в домнных печах из марганцевого концентрата с миним. содержанием кремнезема, кокса и *известняка*. Ф. используют в черной металлургии, рас-

ходуя в среднем 5,0—5,5 кг па 1 т стали в пересчете на чистый марганец. Активно соединяясь с кислородом и серой, марганец служит хорошим *раскислителем* и десульфуратором жидкой стали, способствует измельчению структуры стали. Образуя с углеродом прочные *карбиды*, повышает *прочность* стали, однако несколько снижает вязкость. В номенклатуру *ферросплавов* входит металлический марганец (табл. 3), добавляемый при произ-ве особо чистых сталей или безжелезистых сплавов. Марки Мр00 и Мр0 получают электролизом. Металлич. марганец марок Мр1 и Мр2 получают электросиликотермическим способом, а марок Мр3 и Мр4—алюмотермическим способом. Хим. состав и марки электропечного сплава приведены в ГОСТе 4755—70, домнного ферромарганца — в ГОСТе 5165—49, металлического марганца — в ГОСТе 6008—51.

Лит.: Елютин В. П. [и др.]. Производство ферросплавов. М., 1957; Хитрик С. И., Гасик М. И., Ку-

Таблица 2. Химический состав домнного ферромарганца

Марка Ферро- марганца	Содержание элементов, %				
	Mn	Si	P		S
			Группа А	Группа Б	
			не более		
Мн5	>75,0	2,0	0,35	0,45	0,03
Мн6	70,0— 75,0	2,0	0,35	0,45	0,03
Мн7	70,0— 75,0	1,0	0,35	0,45	0,03

Таблица 3. Химический состав металлического марганца

Марка металлического марганца	Содержание элементов, %							
	Mn	Si	P	Al	Fe	Cu	C	S
	не менее	не более						
Мр00	99,95	—	0,005	—	—	—	0,02	0,01
Мр0	99,70	—	0,01	—	—	—	0,10	0,10
Мр1	95,0	0,8	0,05	—	2,5	—	0,10	—
Мр2	93,0	1,8	0,07	—	3,0	—	0,20	—
Мр3	91,0	3,5	0,45	1,0	2,0	2,5	0,12	—
Мр4	88,0	4,0	0,50	1,5	3,0	4,0	0,15	—



**ФЕРРОМОЛИБДЕН** — сплав *железа* с молибденом. Используется с 1937. Содержит, кроме молибдена, вольфрам, кремний, медь и др. примеси (табл.). Плотность его  $9,2 \text{ г/см}^3$ , т-ра плавления  $\sim 1800^\circ \text{С}$ . Получают металлургическим (внепечным) способом из измельченных (менее 3 мм) молибденового концентрата (80—90%  $\text{MoO}_3$ ), железной руды (63—65%

Ф. применяют для легирования конструкционных (см. *Конструкционная сталь*), инструментальных сталей, жаропрочных сталей и нержавеющей сталей. Молибден способствует получению мелкокристаллической структуры, увеличивает *прокаливаемость* и ударную вязкость стали. Марки и хим. состав Ф. приведены в ГОСТе 4759—69.

#### Химический состав ферромolibдена

Марка ферромolibдена	Содержание элементов, %									
	Mo	W	Si	C	P	S	Cu	As	Sb	Sn
	не менее		не более							
ФМ1	58,0	0,6	0,8	0,05	0,05	0,10	0,5	0,03	0,02	0,015
ФМ2	55,0	1,0	1,5	0,10	0,10	0,15	1,5	0,05	0,05	0,050
ФМ3	55,0	1,0	2,0	0,20	0,20	0,20	2,5	0,10	0,10	0,100

Fe), мелкой железной обсыпки или стальной (низкоуглеродистой) стружки, ферросиликоалюминия (60—65% Si, 8—12% Al) и *флюсов* — извести (95%  $\text{CaO}$ ), плавикового шпата (80—90%  $\text{CaF}_2$ ). Шихту расплавляют теплом экзотермических восстановительных реакций в футерованной шахте (ковше). Сплав разливают в изложницы и охлаждают под слоем шлака, поставляют в измельченном виде. На его основе выплавляют *лигатуры*, содержащие молибден, железо, хром, никель, вольфрам и др. элементы.

Лит.: Е л ю т и н В. П. [и др.]. Производство ферросплавов. М., 1957; Е д н е р а л Ф. Электрометаллургия стали и ферросплавов. М., 1963. В. П. Зайко.  
**ФЕРРОНИКЕЛЬ** — сплав *железа* с никелем. Используется со второй половины 19 в. Содержит, кроме никеля, кобальт, кремний, хром и др. примеси (табл.). Ф. получают в основном восстановительной плавкой окисленных никелевых руд, состоящих из окислов кремния, железа, магния, алюминия, хрома и содержащих никель (1—3%) и кобальт (до 0,2%). Различают Ф. богатый (30—40% Ni), средний (10—20% Ni) и

#### Химический состав ферроникеля

Марка ферроникеля	Содержание элементов, %							
	Ni	Co	Si	C	Cr	S	P	Cu
	не менее	не более						
ФН-01	40	0,15	0,10	0,10	0,10	0,05	0,01	0,10
ФН-02	35	0,20	0,10	0,10	0,10	0,08	0,02	0,13
ФН-03	30	0,20	0,10	0,10	0,10	0,10	0,02	0,15
ФН-04	25	0,25	0,10	0,20	0,10	0,50	0,02	0,25
ФН-05	20	0,30	0,10	0,20	0,10	0,20	0,02	0,30
ФН-06	5,5	0,50	0,10	0,10	0,10	0,04	0,05	0,10
ФН-07	5,5	0,50	0,10	0,10	0,20	0,04	0,04	0,10
ФН-07-ОП	5,5	0,40	0,001	0,006	0,005	0,006	0,06	—
ФН-08-ОП	5,5	0,40	1,5	1,2	1,0	0,04	0,15	0,07

П р и м е ч а н и е: В ферроникеле марок от ФН-01 до ФН-05 содержится не более 0,05% Al и 0,05% Mn, в ферроникеле марки ФН-07 допускается не более 0,1% Al.

бедный (4—8% Ni). Богатый сплав получают переплавкой железоникелевых пластины вышедших из употребления аккумуляторов. Обогащая бедный сплав вторичными никельсодержащими материалами, получают сплав средний. Бедный сплав характеризуется повышенным отношением кобальта к никелю, чем и отличается от богатого. Ф. выплавляют в шахтных, доменных, трубчатых и мартеновских печах, в реакционных ковшах, а также в печах с погруженным факелом. Распространена выплавка в электр. печах, где в результате реакции  $\text{FeO} + \text{C} = [\text{Fe}] + \text{CO}$ ;  $(\text{M}) + [\text{Fe}] = [\text{M}] + (\text{FeO})$ ;  $\text{SiO}_2 + 2\text{C} = [\text{Si}] + 2\text{CO} + \text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{C} = 2[\text{Cr}] + 3\text{CO}$  (M — никель, кобальт) восстанавливаются металлы, а образующиеся шлаки сплава опускаются в расплавленном шлаке в самостоятельную доновую фазу. Во время этого процесса происходит взаимодействие металла со шлаком, в результате чего из первоначально образовавшегося сплава частично удаляются кремний, хром и углерод, а шлак обедняется цветными металлами и железом:  $[\text{Si}] + (2\text{M}) = (\text{SiO}_2) + [2\text{M}]$ ;  $[\text{C}] + (\text{M}) = [\text{M}] + \text{CO}$ ;  $[2\text{Cr}] + (3\text{M}) = [3\text{M}] + (\text{Cr}_2\text{O}_3)$ . Продукты плавки периодически или непрерывно выпускают через специальные шпуровые устройства. Температура шлака на выпуске 1350—1500° С, металла 1150—1300° С. Глубина жидкой ванны в печи: ферроникеля — до 800—1000 мм, шлака — до 1200, сыпи твердой пихты — до 1200—1500 мм. Кладка пола и стен печи — обычно из хромомагнезитового кирпича с устройством в шлаковом поясе закладных водоохлаждаемых элементов. При эксплуатации печи в «закрытом» газовом режиме отходящий газ (до 70% CO) очищают в аппаратах мокрой газоочистки и используют для предварительного восстановления руды. Изменяя количество восстановителя в пихте, режим и др. параметры плавки, в электр. печи можно получать Ф. различного состава (от 4 до 25% Ni и более, до 12% Si). С повышением содержания никеля в сплаве увеличиваются его потери со шлаком,

выход которого составляет 80—100% от массы руды. Бедный сплав подвергают десульфурации кальцинированной содой или синтетическим шлаком в ковшах или в печах, затем рафинируют в кислом и основном конверторах с верхней подачей кислорода дутья. В кислый конвертор в качестве окислителя-охладителя загружают железную руду, в основной конвертор (для образования основных шлаков) — известняк. Одновременно могут перерабатываться и вторичные никельсодержащие отходы. Поставляют Ф. в виде гранул (марок от ФН-01 до ФН-06) и в виде чушеч массой 20 кг (марок ФН-07, ФН-07-ОП, ФН-08-ОП). Используют при выплавке легированных сталей, спец. чугунов и сплавов, эксплуатируемых при повышенных т-рах, напряжениях, абразивном изнашивании. Хим. состав Ф. марок от ФН-01 до ФН-07 приведен в ТУ 48—3—59—75, марки ФН-07-ОП — в ТУ 48—3—49—74, марки ФН-08-ОП — в ТУ 48—3—57/0—75.

Лит.: Смирнов В. И. [и др.]. Металлургия меди, никеля и кобальта, ч. 2. М., 1966; Рафинирование и обогащение ферроникеля, М., 1970; Грань Н. И., Ойищин Б. П., Майзель Е. И. Электроплавка окисленных никелевых руд. М., 1971; Производство никеля. Пер. с англ. М., 1969.

В. М. Доровских.

**ФЕРРОНИОБИЙ** — сплав железа с ниобием. Используется с 20-х гг. 20 в. Содержит, кроме железа и ниобия, тантал, кремний и др. хим. элементы (табл.). Отличие фазового и хим. составов высоко- и низкокремнистого сплавов обуславливает их различные физ. характеристики. Плотность сплавов марок ФНЗ и ФН4 — 6,75—7 г/см<sup>3</sup>.

**Химический состав феррониобия**

Марка феррониобия	Содержание элементов, %									
	Nb + Ta		Si	Al	Ti	C	S	P		
	не более								Класс сплава	
									A	B
ФН0	55—70	1,5	3	1,5	0,10	0,03	0,10	0,1		
ФН1	55—70	1,5	3	1,5	0,10	0,05	0,15	0,4		
ФН2	50—70	2,0	6	3,0	0,25	0,05	0,15	0,4		
ФНЗ	≥35	15,0	5	8,0	0,20	0,05	0,20	0,4		
ФН4	≥35	25,0	8	—	0,50	0,10	0,5	0,5		

сплавов марок ФН0, ФН1 и ФН2 — 7,9—8,5 г/см<sup>3</sup>. Сплавы марок ФН3 и ФН4 получают в электр. печи аллотермическим способом из пироклорового, концентрата, *алюминиевого порошка* и железной руды, сплавы марок ФН0, ФН1 и ФН2 — выпечным способом. Освоен также силикотермический способ получения Ф. в электр. печи. Поставляют сплав в виде кусков различных размеров. Ф. используют для улучшения мех., жаропрочных, антикоррозионных и др. св-в стали и сплавов. Введение Ф. в конструкционные *углеродистые стали* оказывает упрочняющее действие благодаря образованию в металле тонкодисперсных выделений карбида и нитрида ниобия. В аустенитных сталях ниобий снижает склонность к *межкристаллитной коррозии*, образуя с углеродом прочный карбид. Из хромоникелевых сталей, легированных Ф., изготавливают изделия, эксплуатируемые при высоких т-рах и напряжениях, а также в агрессивных средах. При выплавке стали применяют легкоплавкие растворимые ниобийсодержащие *лигатуры* типа ЖНБ, ХНБ и др. Кроме того, сталь легируют в ковше экзотермическими брикетами с ниобием, изготовленными из Ф. марки ФН3 и 75%-ного ферросилиция, что обеспечивает усвоение стали до 95—98% Nb. Марки и хим. состав Ф. приведены в ГОСТе 16773—71.

Лит.: Лякишев Н. П., Плинер Ю. Л., Рубинштейн Е. А. Ниобий в черной металлургии. М., 1971; Гасик Л. Н., Игнатьев В. С., Гасик М. И. Структура и качество промышленных ферросплавов и лигатур. К., 1975.

С. Н. Примеров.

**ФЕРРОНИХРОМ** [от лат. ferr(um) — *железо*, ни(кель) и *хром*] — жаростойкий сплав на основе системы никель — железо — хром. Разно-

видность *нихрома*, в к-ром значительная часть никеля замещена железом, что способствует удешевлению и повышению технологической *пластичности* сплава. Ф. легируют, как правило, кремнием или алюминием; улучшают микродобавками редко- и щелочноземельных металлов (табл.). Ф. обладает благоприятным сочетанием высокой *жаростойкости* (до т-ры 1200° С) и высокого *электрического сопротивления* (до 1,30 ом·мм<sup>2</sup>/м), легко поддается мех. обработке в горячем и холодном состоянии. *Плотность* Ф. 8,2—8,4 г/см<sup>3</sup>; т-ра плавления 1370—1410° С; температурный коэфф. линейного расширения 16,3·10<sup>-6</sup> град<sup>-1</sup>, *теплоемкость* 0,11 кал/г·град; коэфф. *теплопроводности* 0,032 кал/см·сек·град; *НВ* = 180; *Кюри точка* около 0° С. Полуфабрикаты из Ф. изготавливают гл. обр. в виде проволоки и ленты. Ф. применяют для изготовления нагревательных элементов электр. печей, реостатов и бытовых приборов, а также как жаростойкий конструкционный сплав, эксплуатируемый при высокой т-ре и малых нагрузках. Хим. состав сплава марок Х15Н60 и Х15Н60-Н регламентирует ГОСТ 12776—67, хим. состав сплава марки Х15Н60ЮЗА — ЧМТУ 1287—65.

Лит.: Прецизионные сплавы. Справочник. М., 1974; Смирягин А. П., Смирягина Н. А., Белова А. В. Промышленные цветные металлы и сплавы. М., 1974. Л. Л. Жуков.

**ФЕРРОСИЛИЦИЙ** (от лат. ferrum — *железо* и silicium — *кремний*) — сплав железа с кремнием. Используется с конца 19 в. Т-ра плавления Ф. не превышает 1330° С. Выплавляют его в доменных и мощных

Химический состав ферронихрома

Марка ферронихро- ма	Содержание элементов, %								
	Ni	Fe	Cr	Si	Al	C	Mn	S	P
						не более			
X15H60	Основа	20—25	15—18	0,4—1,5	≤0,2	0,15	1,5	0,02	0,03
X15H60-Н	»	20—25	15—18	1,0—1,5	≤0,2	0,10	0,6	0,02	0,03
X15H60ЮЗА	»	20—25	15—18	≤0,8	2,6—3,5	0,10	0,3	0,02	0,03

электр. печах (табл.). Освоена выплавка Ф. марок ФС18—ФС65 в закрытых электр. печах с набивными электродами. Осн. сырьем, из к-рого получают сплав, является кварц и его разновидности (при содержании кремнезема не менее 93%): *кварцит, халцедон* и кварцевый песок. Шихта обычно состоит из дробленого кварцита, стружки простых *углеродистых сталей* и дробленого кокса. Кремний с железом сплавляется в любых соотношениях и образует *силициды*, наиболее устойчив из к-рых моносилицид  $FeSi$  — эpsilon-фаза (33,3% Si). Соединения пост. состава  $Fe_3Si_2$  — эта-фаза (25,1% Si) и перем. состава  $FeSi_{2,42-3,00}$  — кси-фаза (55,18—61,5% Si) — т. н. лебоит — при высокой т-ре сильно диссоциируют. Лебоит, кроме того, при охлаждении распадается с увеличением объема (до 20%), что вызывает рассыпание сплава. Вследствие этого Ф., содержащего 50—63% Si, производят мало. Рассыпание сплава, отличающегося повышенным содержанием фосфора, алюминия и кальция, усиливается, сопровождаясь выделением ядовитого фосфористого водорода. При затвердевании наблюдается *ликвация* сплава, что также способствует его рассыпанию. Ликвация не происходит при быстром охлаждении сплава. Ф. используют для раскисления

стали и модифицирования чугуна; в качестве легирующего ферросплав его применяют для произ-ва рессорных и пружинных сталей, содержащих 1,3—2% Si, и *электротехнических сталей* (0,8—4,6% Si). Кремний повышает твердость, прочность, предел текучести, упругость и *магнитную проницаемость* и снижает потери на гистерезис, *коэрцитивную силу* и общие ваттные потери стали. Ф. марки ФС75 в дробленном виде (0—3 мм) используют для получения водорода в полевых условиях ( $Si + 2NaOH + H_2O = Na_2SiO_3 + 2H_2$ ). Если необходимо ввести кремний, напр., в *силумин* или *кремнистые бронзы*, используют технически чистый кремний — кремний кристаллический, к-рый производят в открытых электр. печах небольшой мощности с графитизированными электродами из особочистого сырья, исключая из шихты стальную стружку. Кремний кристаллический выпускают пяти марок, содержание кремния от 96 до 99%. Марки и хим. состав Ф., выплавляемого в доменных печах, приведены в ГОСТе 5163—49, Ф., получаемого в электр. печах, — в ГОСТе 1415—70, кремния кристаллического — в ГОСТе 2169—69.

Лит.: Елютин В. П. [и др.]. Производство ферросплавов. М., 1957; Щедровицкий Я. С. Высокремнистые ферросплавы. Свердловск, 1961.

Н. М. Деханов.

**ФЕРРОСПЛАВЫ** — сплавы железа с другими элементами, отличающиеся

# **Химический состав ферросилиция**

Марка ферросилиция	Содержание элементов, %								
	Si	C	S	P	Al	Mn	Cr	Ti	Ca
		не более							

## **Доменный ферросилиций**

Си15	>13	—	0,04	0,20	—	3,0	—	—	—
Си10	9—13	—	0,04	0,20	—	3,0	—	—	—

## **Электропечной ферросилиций**

ФС90	Не менее 89	—	0,02	0,03	3,0	0,2	0,2	—	—
ФС75ч	74—80	0,1	0,02	0,03	1,3	0,3	0,2	0,2	1,0
ФС75	74—80	—	0,03	0,05	2,5	0,4	0,4	—	—
ФС65	63—68	—	0,03	0,05	2,0	0,4	0,4	—	—
ФС45	41—47	—	0,03	0,05	2,0	0,6	0,5	—	—
ФС25	22—29	0,6	0,03	0,06	1,0	0,9	—	—	—
ФС18	17—22	1,3	0,04	0,10	1,0	1,0	—	—	—

прейм. высокой концентрацией ведущего элемента. Используются со второй половины 19 в. Ф. подразделяют в основном на марганцевые (напр., *ферромарганец*), кремнистые (*ферросилиций* и др.) и хромистые (напр., *феррохром* безуглеродистый или углеродистый, *ферросиликохром*). Кроме того, различают Ф. легких, редких и тяжелых металлов, неметаллов и экзотермические. К Ф. легких металлов относятся, напр., алюминиды и бористые сплавы (см. *Ферробор*), ферробериллий и *ферротитан*, к Ф. редких металлов — *феррованадий*, *ферровольфрам*, *ферромolibден*, *феррониобий*, сплавы редкоземельных металлов (см. *Ферроцерий*) и ферросиликоцирконий, к Ф. тяжелых металлов — *ферроникель* и феррокобальт, к Ф. неметаллов — *феррофосфор*, ферроселен и ферротеллур. Экзотермические Ф. представляют собой сбригированную смесь тонкоизмельченных сплавов (напр., ферромарганца, феррохрома) и термитных добавок (алюминия и окислителя). Связующим в экзотермических Ф. служат *жидкое стекло*, каменноугольный пек и др. Качество Ф. характеризуется содержанием ведущего элемента, концентрацией сопутствующих примесей (углерода, серы, фосфора, цветных металлов, азота и др.), *гранулометрическим составом*, *плотностью*, состоянием поверхности и размеров кусков сплава, т-рой плавления, содержанием *неметаллических включений*, кислорода, водорода и др. Выплавляют Ф. в электр. или доменных печах. Осн. способы получения: электротермический, металлотермический и доменный. Металлические Ф. изготовляют обычно электротермическим,

Химический состав ферротитана

Марка ферротитана	Содержание элементов, %										
	Ti	C	P	S	Mn	Mo	Zr	V	Sn	Al/Ti	Si/Ti
		не более									
Ти0	28,0—35,0	0,10	0,04	0,03	0,05	0,05	0,1	0,2	0,01	0,25	0,12
Ти1	28,0—35,0	0,15	0,04	0,04	2,0	0,4	0,2	0,4	0,04	0,25	0,16
Ти2	25,0—35,0	0,20	0,07	0,07	3,5	1,0	0,7	1,0	0,08	0,40	0,28
Тив	Не менее 60,0	0,20	0,05	0,05	0,3	0,6	0,6	0,6	0,10	0,07	0,012
Тив-1	Не менее 60,0	0,40	0,05	0,05	0,5	2,5	2,0	3,0	0,15	0,10	0,02

Примечание: Если необходимо, ферротитан марки Ти1 поставляют с содержанием меди 1,0 и 1,5%.

алюмотермическим и др. способам. Разработаны также вакуумтермический способ (для феррохрома) и способ растворения. Поставляют Ф. в виде кусков или слитков массой 5—45 кг. Ф. используют для *легирования* и раскисления стали, чугуна, цветных металлов и сплавов. Присоединение Ф. значительно повышает эффективность легирования, поскольку т-ра плавления легирующих элементов с железом ниже т-ры плавления этих элементов в чистом виде, что особенно важно при введении тугоплавких элементов (напр., вольфрама, молибдена). Широко используемым Ф. при выплавке стали служит *зеркальный чугун*. Чтобы уменьшить угар легирующих элементов, Ф. вводят гл. обр. в заключительном периоде плавки.

Лит.: Е л ю т и н В. П. [и др.]. Производство ферросплавов. М., 1957; Г а с и н Л. Н., И г н а т ь е в В. С., Г а с и н М. И. Структура и качество промышленных ферросплавов и лигатур. К., 1975. С. Н. Примеров.

**ФЕРРОТИТАН** — сплав *железа с титаном*. Используется с начала 20 в. Содержит, кроме титана, алюминий, кремний и др. примеси (табл.). Плотность сплава 6  $\text{г/см}^3$ , т-ра плавления 1380° С. Осн. сырьем, из к-рого изготовляют сплав, служат концентраты обогащенной железотитановой руды. Часть концентратов получают попутно при обогащении руд редких и цветных металлов. Ф. производят впечным способом (алюмотермическим восстановлением) из окислов, содержащих титан и концентрат алюминия с добавками железной руды (или без нее) и извес-

ги, а также сплавлеишем титановых сплавов с железной стружкой. Восстановление окислов происходит по реакции  $3\text{TiO}_2 + 4\text{Al} = 3\text{Ti} + \text{Al}_2\text{O}_3$ . Разработана технология получения рудовосстановительной смеси перемешиванием концентрата, *окалина* и извести с жидким алюминием в спец. смесителях, что обеспечивает повышение технико-экономических показателей произ-ва сплава. Ф. поставляют в измельченном виде; масса кусков не превышает 10 кг для сплава марок TiO и Ti1 и 15 кг — для сплава марки Ti2. Ф. используют в качестве легирующей добавки при произ-ве сталей и сплавов, а также для раскисления и дегазации. Кроме того, сплав нейтрализует вредное влияние на сталь свободного азота (появление *хрупкости*, склонности к старению), связывая его в нерастворимые тугоплавкие *нитриды* титана, служащие модификаторами *дендритной структуры*. Марки и хим. состав Ф. приведены в ГОСТе 4761—67.

Лит.: Едигерал Ф. П. Электрометаллургия стали и ферросплавов. М., 1963; Ферросплавы. М., 1965; Гасик Л. Н., Игнатъев В. С., Гасик М. И. Структура и качество промышленных ферросплавов и лигатур. К., 1975.

**ФЕРРОФОСФОР** — сплав *железа с фосфором*. Т-ра его плавления ~ 960° С. Ф. (табл.) получают в доменных или дуговых электр. печах восстановлением апатитов или фосфоритов, добавляя в шихту железную руду или стружку.

Кроме того, Ф. — побочный продукт при произ-ве фосфора (образующийся в процессе взаимодействия части восстановленного железа с фосфором). Ф. применяют для легирования *автоматных сталей*, при произ-ве *антифрикционных чугунов*, как легирующую добавку, повышающую *жидкотекучесть* чугуна. Марки и хим. состав доменного Ф. (марки ФФ) приведены в ЧМТУ 5—29—70, электротермического Ф. (марок феррофосфор I и II) — в ОСТе 6—08—1—70. Лит.: Справочник по чугунному литью. М.—Л., 1966. В. Г. Горелюко.

**ФЕРРОХРОМ** — сплав *железа с хромом*. В пром. масштабах применяется с 60-х гг. 19 в. Содержит, кроме хрома, углерод, кремний, серу,

фосфор и азот (табл. 1). Различают Ф. безуглеродистый, малоуглеродистый, среднеуглеродистый, углеродистый и азотированный. Выплавляют Ф. из небогатенных хромовых руд, содержащих до 55%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  в виде хромшпинелидов  $\text{RO} \cdot \text{R}_2\text{O}_3$ . Кроме  $\text{CrO}$  и  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , в них есть  $\text{FeO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Хром с железом образует непрерывный ряд *твердых растворов*, а с углеродом — достаточно прочные *карбиды*. Безуглеродистый Ф. получают силикотермическим способом, смешивая в ковше жидкий безуглеродистый силикохром (50% Si, 32% Cr и 0,02% С) и рудозвестковый раскислитель. Такой сплав получают также рафинированием под вакуумом измельченного и окисленного углеродистого Ф. в электр. печах сопротивления при т-ре 1350° С. Мало- и среднеуглеродистый Ф. выплавляют в дуговых открытых электр. печах небольшой мощности силикотермическим способом. Кроме того, среднеуглеродистый Ф. получают в небольших конверторах, где используется кислородное дутье. Углеродистый Ф. выплавляют в низковольтных мощных электр. печах углетермическим способом. Азотированный Ф. получают нагревом измельченного безуглеродистого Ф. в среде азота или аммиака при т-ре 1000° С. Ф. используют в черной металлургии для произ-ва спец. сплавов и для *легирования* стали, расходуя в среднем 2,5 кг на 1 т стали при пересчете на чистый хром. Хром повышает твердость, прочность, предел текучести, упругость, теплостойкость, износостойкость и сопротивление коррозии (см. *Коррозия металлов*). Высокохромистые особо чистые стали или безжелезистые сплавы (напр.,

Химический состав феррофосфора

Марка ферро- фосфора	Содержание элементов, %			
	Si	Mn	P	S
	не более			не более
ФФ	2,0	6,0	14,0 и более	0,5
Феррофос- фор I	8,0	6,0	Не менее 20,0	0,5
Феррофос- фор II	1,0	6,0	Не менее 20,0	0,5

Таблица 1. Химический состав феррохрома

Марка феррохрома	Содержание элементов, %						
	Cr	C	Si	S	P		N
					Класс А	Класс Б	
не менее	не более				не менее		

Безуглеродистый феррохром

ФХ001	68,0	0,01	0,8	0,02	0,02	0,03	—
ФХ002	68,0	0,02	1,0	0,03	0,02	0,03	—
ФХ003	68,0	0,03	1,0	0,03	0,02	0,03	—
ФХ004	68,0	0,04	1,0	0,03	0,02	0,03	—
ФХ005	65,0	0,05	1,5	0,03	0,03	0,06	—
ФХ006	65,0	0,06	1,5	0,03	0,03	0,06	—

Малоуглеродистый феррохром

ФХ010	65,0	0,10	1,5	0,03	0,03	0,06	—
ФХ015	65,0	0,15	1,5	0,03	0,03	0,06	—
ФХ025	65,0	0,25	2,0	0,03	0,03	0,06	—
ФХ050	65,0	0,50	2,0	0,03	0,03	0,06	—

Среднеуглеродистый феррохром

ФХ100	65,0	1,0	2,0	0,04	0,04	0,06	—
ФХ200	65,0	2,0	2,0	0,04	0,04	0,06	—

Углеродистый феррохром

ФХ650	65,0	6,5	1,5	0,06	0,04	0,06	—
ФХ800	65,0	8,0	2,0	0,06	0,04	0,06	—

Азотированный феррохром

ФХ100Н	70,0	0,05	1,0	0,03	0,02	0,03	0,9
ФХ100Н	65,0	0,06	1,0	0,04	0,03	0,04	4,0
ФХ600Н	60,0	0,03	1,0	0,04	0,03	0,04	6,0

Таблица 2. Химический состав металлического хрома

Марка металличе- ского хро- ма	Содержание элементов, %									
	Cr	Al	Si	Fe	C	P	S	N	Cu	
	не менее	не более								
X00	99,0	0,5	0,3	0,6	0,03	0,02	0,02	0,05	0,01	
X0	98,5	0,5	0,4	0,6	0,03	0,02	0,02	—	0,02	
X1	98,0	0,7	0,5	0,8	0,04	0,03	0,03	—	0,04	
X2	97,0	1,5	0,5	1,2	0,05	0,03	0,04	—	0,05	
X3	97,0	0,1	1,0	1,2	0,06	0,03	0,03	—	0,01	

нимоники, *нихром*) получают, добавляя технически чистый хром — металлический хром (табл. 2). Его выплавляют в пещном алюмотермическом способом из технически чистой окиси хрома с использованием особо чистого алюминия. Хим. состав и марки Ф. — в ГОСТе 4757—67, металл. хрома — в ГОСТе 5905—67.

Лит.: Елютин В. П. [и др.]. Производство ферросплавов. М., 1957; Хитрик С. И. [и др.]. Электрометаллургия феррохрома. М., 1968; Салли А. Х., Брандз Э. Хром. Пер. с англ. М., 1971. Н. И. Деханов.

**ФЕРРОЦЕРИЙ** — сплав *железа с церием*. Используется с 20-х гг. 20 в. Содержит магний, а также лантан (до 24%), празеодим, неодим и др. редкоземельные металлы (табл.).

Химический состав ферроцерия

Марка сплава	Содержание основных элементов, %		
	Ce, не менее	Mg	Fe, не более
МЦ40	40	—	6
МЦ65	65	—	6
МЦ75	75	—	6
МЦМ1	45	4,5—7,0	6

Плотность сплава около 7 г/см<sup>3</sup>, т-ра плавления около 1400° С. Получают его электролитическим (электролизом расплавленных безводных *хлоридов* редкоземельных металлов — церия и др.), металлотермич. или дистилляционным методом. Составляют в виде слитков массой 5 или 15 кг. Ф. используют в металлургии, в произ-ве электродуговых ламп, стекла. Применение Ф. (небольших количеств) в металлургии основано на большом средстве церия к кислороду, водороду, сере и фосфору, к-рые ухудшают св-ва металла. Взаимодействуя с этими примесями, Ф. связывает их в *тугоплавкие соединения*, оказывая на металл глубокое дегазирующее и рафинирующее воздействие и улучшая мех. св-ва (особенно *пластичность и ударную вязкость*). Кроме того, Ф. измельчает зерна металла, что также способствует улучшению

мех. св-в. При добавлении 3—4 кг сплава на 1 т жидкого чугуна графит переходит из пластинчатой формы в шаровидную, вследствие чего прочность чугуна увеличивается в два раза (см. *Высокопрочный чугун с шаровидным графитом*). Ф. легируют литые углеродистые, низколегированные, конструкционные, нержавеющие, аустенитные, кремнистые, автоматные инструментальные стали и сплавы, а также литые цветные сплавы. Марки и хим. состав Ф. приведены в ТУ 48—4—280—73.

*Лит.: Лукашев К. И. Редкие металлы и их использование в промышленности. Минск, 1956; Гольдштейн Я. Е. Микролегирование стали и чугуна. М.—Свердловск, 1959; Савицкий Е. М. (и др.). Сплавы редкоземельных металлов. М., 1962; Завьялов А. С., Сандомирский М. М. Машиностроительные стали с редкоземельными присадками. Л., 1969. С. Н. Примеров.*

**ФЕХРАЛЬ** [от лат. *fe*(*rrum*) — железо, *хр*(*ом*) и *ал*(*юминий*)] — жаростойкий сплав на основе системы железо — хром — алюминий. В СССР выпускают сплав марки Х13Ю4, содержащий 12—15% Cr, 3,5—5,5% Al, до 1% Si, до 0,7% Mn, остальное — железо и примеси. Плотность Ф. 7,3 г/см<sup>3</sup>, т-ра плавления 1455° С, теплоемкость 0,12 кал/г·град, коэфф. теплопроводности 0,03 кал/см·сек·град, уд. электрическое сопротивление 1,18—1,34 ом·мм<sup>2</sup>/м, Кюри точка 600° С. Ф. уступает по жаростойкости хромолю, однако значительно дешевле и обладает более высокой технологической пластичностью при горячем и холодном деформировании. Отличаясь высоким электрическим сопротивлением, находит применение в виде проволоки и ленты гл. обр. для изготовления нагревательных элементов и реостатов. Хим. состав Ф. регламентирует ГОСТ 12766—67.

*Лит.: Прецизионные сплавы. Справочник. М., 1974. Л. Л. Жуков.*

**ФИГУР ТРАВЛЕНИЯ АНАЛИЗ** — анализ фигур, образующихся при травлении на поверхности кристалла в местах выхода дислокаций. Используется с начала 50-х гг. 20 в. Чаще всего в местах выхода дислокаций происходит растворение (или испарение) материала с образованием

ямки, однако может быть и избирательное осаждение или окисление. Повышенная скорость растворения материала может быть связана с упругими искажениями решетки кристалла вблизи дислокации, а также с повышенной концентрацией примесных атомов, изменяющей хим. состав материала вблизи ядра дислокации. Иногда примеси замедляют преимущественное растворение, уменьшая искажения решетки. Полнота выявления дислокаций зависит от количества и природы примесей в кристалле, состава травителя, режима травления, кристаллографической ориентации исследуемой поверхности, типа дислокации, угла выхода дислокации на поверхность, термической обработки материала (дислокации «свежие» или «старенные») и др. Иногда фигуры травления возникают в местах, где дислокаций нет, напр. на включениях или скоплениях вакансий. Для каждого материала травитель подбирают отдельно, убеждаясь в том, что ямки травления соответствуют местам выхода дислокаций. Для этого достаточно одного из следующих условий: результаты травления и выявления дислокаций каким-либо методом в объеме образца должны совпадать (см. *Электронно-микроскопический анализ, Рентгено-топографический анализ, Декорирование*); на двух поверхностях скола кристалла распределение ямок травления должно быть зеркальным отражением друг друга; если цепочка ямок травления образует субграницу и можно определить угол разориентации (напр., методом двукристалльного спектрометра), измеренная плотность ямок должна совпадать с рассчитанной; плотность дислокаций в изогнутых кристаллах должна соответствовать вычисленной по радиусу изгиба; плотность ямок не должна зависеть от времени травления (пока ямки начнут перекрываться). Ямки травления изучают, как правило, с помощью оптического металлографического микроскопа. Часто, напр. при большой плотности дислокаций, применяют сканирующий микроскоп, а также пользуются методом реплик с просмотром в электронном микроскопе. Ямки травления дают хорошие результаты для кристаллов с плотностью дислокаций до  $10^6 \text{ см}^{-2}$ , иногда



плотность до  $10^3 \text{ см}^{-2}$ . Ф. т. а. достаточно удобен, отличается экспрессностью, не требует сложной аппаратуры, позволяет исследовать большие площади поверхности без разрушения образца. Недостаток его — сечение линий дислокаций одной плоскостью. Если необходимо исследовать пространственное расположение дислокаций, последовательно снимают слои исследуемого образца.

Лит.: Пшеничнов Ю. П. Выявление тонкой структуры кристаллов. М., 1974; Форти А. Дж. Непосредственное наблюдение дислокаций в кристаллах. Пер. с англ. М., 1956; Ньюкирк Д., Верник Д. Прямое наблюдение несовершенств в кристаллах. Пер. с англ. М., 1964; Амелинкс С. Методы прямого наблюдения дислокаций. Пер. с англ. М., 1968. Д. В. Лоцко.

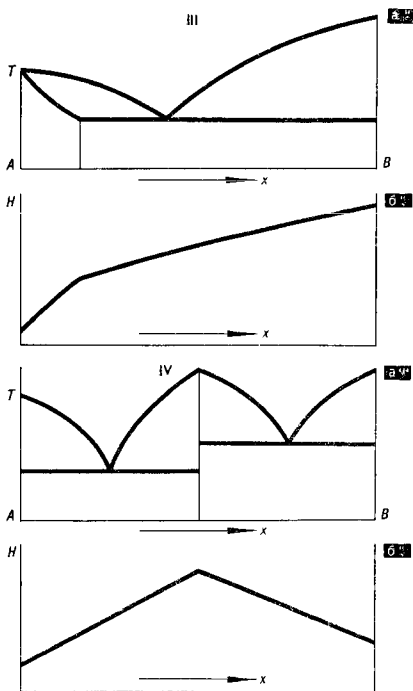
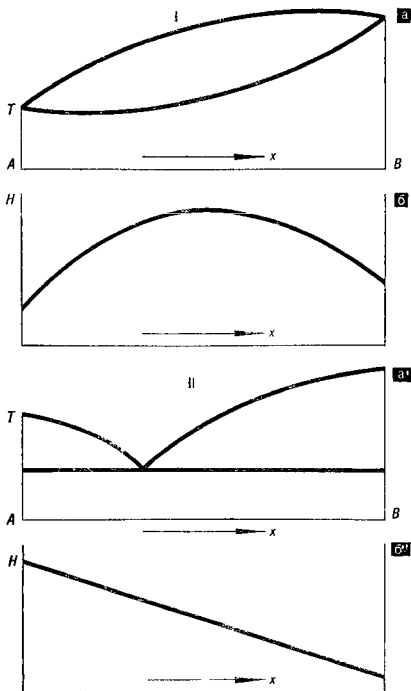
**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ** — комплекс экспериментальных методов исследования, теоретических представлений и способов изображения фазового строения веществ в зависимости от их хим. состава, т-ры и др. факторов равновесия. Теоретическая основа Ф.-х. а. — термодинамическая теория гетерофазных равновесий, в к-рой одними из важнейших являются понятия «фаза» и «компонент». Если исследуемая система (любая изолированная совокупность веществ) гомогенна, т. е. однородна (см. *Гомогенная структура*), ее наз. однофазной. Если система гетерогенна, т. е. неоднородна (содержит пространственно разделенные части, отличающиеся термодинамическими св-вами, см. *Гетерогенная структура*), то фазой наз. совокупность всех ее частей, одинаковых по хим. составу и всем термодинамическим св-вам. Так, если система состоит из воды с кристалликами льда, то все кристаллики составляют одну фазу, а жидкая вода — вторую. Индивидуальные (независимые) вещества, к-рые, будучи взяты в наименьшем числе, достаточны для построения всей системы, наз. компонентами. Раствор поваренной соли в воде содержит, напр., четыре хим. элемента (натрий, хлор, кислород, водород), но только два компонента —  $\text{NaCl}$  и  $\text{H}_2\text{O}$ . Таким образом, системы различают по числу компонентов (одно-, двух- и многокомпонентные) и по числу фаз (одно-, двух- и многофазные). Обычно в Ф.-х. а. изучают равновес-

ные системы, т. е. системы, находящиеся в таком состоянии, к-рое может само собой сохраняться неограниченное время. В равновесном состоянии во всех частях системы сохраняются одни и те же давление, т-ра и концентрация веществ. Эти величины, характеризующие состояние системы, наз. параметрами состояния. Следовательно, равновесным является состояние, характеризующееся конечным числом параметров, остающихся постоянными. Число независимых параметров равновесной системы, к-рые могут принимать произвольные значения в определенном интервале, не изменяя числа фаз, наз. числом степеней свободы. Так, жидкая вода может оставаться однофазной при изменении т-ры и давления в широких пределах. У такой однофазной системы две степени свободы. Двухфазная система вода — пар может существовать только при определенном сочетании давления и т-ры (напр.,  $100^\circ \text{C}$  при давлении  $760 \text{ мм рт. ст.}$ ). Произвольно можно выбирать лишь одну из этих величин, другая изменится сама собой (при произвольном увеличении давления неизбежно повышается т-ра кипения). Следовательно, двухфазная система обладает одной степенью свободы (моновариантное равновесие). Трехфазная система, состоящая из воды, льда и пара, находится в равновесии только при одном единственном значении давления и т-ры (т. н. тройная точка:  $0,0076^\circ \text{C}$  и  $4,6 \text{ мм рт. ст.}$ ), и ни один из параметров нельзя изменить, не нарушив числа фаз. Такая система наз. неовариантной (обладающей нулевым числом степеней свободы). В изолированной равновесной системе число степеней свободы  $S$  равно числу компонентов  $K$  минус число фаз  $\Phi$  плюс 2 (правило фаз Гиббса), т. е.  $S = K - \Phi + 2$ . Если один из внешних параметров остается постоянным (часто рассматривают равновесие системы при пост. давлении, напр. атмосферном), то число степеней свободы уменьшается на единицу и правило фаз имеет вид  $S = K - \Phi + 1$ . В процессе Ф.-х. а. исследуют зависимости между хим. составом и др. параметрами состоя-

ния системы с одной стороны и ее фазовым строением и св-вами с другой. В качестве частных экспериментальных методов Ф.-х. а. применяют методы измерения различных свойств (тепловых, электр., оптических, магн., мех. и др.), методы дифракции рентгеновских лучей, электронов и т. п., микроскопическое исследование, различные методы локального анализа (напр., *микрорентгеноспектральный анализ, масс-спектральный анализ*). Результаты исследования представляют обычно в виде *диаграмм состояния* и *диаграмм состав — свойство* (точки на них, изображающие состояние системы, наз. *фигуративными*, а точки пересечения двух ветвей — *сингулярными*). В дальнейшем эти диаграммы используют для анализа информации: растворимость определяют по изломам на диаграмме состав — свойство, хим. состав соединений — по сингулярным точкам и т. п. Если, напр., компоненты неограниченно растворимы друг в друге как

в жидком, так и в твердом состоянии (это возможно, если их атомно-кристаллические структуры идентичны, а атомные размеры и хим. св-ва близки), то диаграмма состояния имеет вид вытянутой петли (рис., а), а диаграмма состав — твердость представляет собой кривую с максимумом (рис., б). Если же компоненты полностью растворимы в жидком и совершенно нерастворимы в твердом состоянии, то диаграмма состояния (рис., а') и диаграмма состав — твердость (рис., б') приобретают иной вид, в частности диаграмма состав — твердость представляет собой прямую, соединяющую фигуративные точки, к-рые соответствуют чистым компонентам. При ограниченной растворимости в твердом состоянии иной будет и диаграмма состояния (рис., а''), а на диаграмме состав — твердость (рис., б'') при хим. составе,

Диаграммы состояния (а, а', а'', а''') и диаграммы состав — свойство (б, б', б'', б'''), исследуемые в физико-химическом анализе: Т — температура; А и В — компоненты; х — концентрация вещества; Н — твердость.



ответственности, наблюдается характерный излом. Если в системе образуется соединение (промежуточная фаза  $A_nB_m$ ), диаграмма состояния также приобретет своеобразный вид (рис.,  $a''$ ), а диаграмма состав — твердость (рис.,  $b''$ ) изображается линией, состоящей из двух ветвей, пересекающихся в сингулярной точке, соответствующей хим. составу соединения. Положения и методы Ф.-х. а. одинаково приемлемы для систем, образованных любыми компонентами (металлами, солями, окислами и др.), чем определяется его большое практическое значение. Ф.-х. а. применяют при исследовании металлических сплавов, растворов и расплавов солей, минералов, полупроводников, соединений редких элементов, карбидов, окислов и др.

Лит.: Курнаков Н. С. Собрание избранных работ, т. 1. Л., 1938; Курнаков Н. С. Введение в физико-химический анализ. М.—Л., 1940; Аносов В. Я., Погодин С. А. Основные начала физико-химического анализа. М.—Л., 1947; Свечников В. Н. [и др.]. Исследование фазовых равновесий в сплавах тугоплавких металлов. «Металлофизика», 1974, в. 52. Ю. А. Кочержинский.

**ФИЛЛИТЫ** (от греч. φύλλον — лист) — тонкосланцеватые метаморфизованные горные породы, состоящие гл. обр. из кварца и серицита. Нередки примеси альбита, хлорита и биотита, реже — граната, турмалина, цоизита, ставролита и кордиерита. Породы мелкозернистые, плотные. По степени метаморфизма — переходные от глинистых сланцев к слюдястым. Образуются при региональном метаморфизме глинистых сланцев (филлитизации), но в отличие от них не содержат глинистых минералов. Окрашены в темно-серые или черные тона, встречаются разности зеленоватые, желтоватые, красноватые и бурые; при плоско-параллельном расположении пластинчатых слюдястых минералов отличаются сланцеватой, иногда микроплочатой текстурой; характеризуются шелковистым блеском на плоскости сланцеватости и матовой поверхностью в поперечном изломе. Распространены в складчатых областях. Ф., легко раскалывающиеся на ровные и тонкие плитки, применяют в качестве кровельных сланцев. Лучшие из них — слюдястые, наиболее богатые

серицитом и содержащие небольшое количество глинистого вещества. Прочность и твердость сланцев обуславливаются наличием кварца и альбита, снижают прочность и твердость карбонаты. Плотность кровельных сланцев 2,7—2,8 г/см<sup>3</sup>; пористость от 0,3 до 3%; предел прочности на сжатие от 500 до 2400 кгс/см<sup>2</sup>. Кровельные сланцы используют в производстве низковольтных распределительных щитов, рубильников и электр. аппаратов. В виде крошки, измельченной до 0,4—1,7 мм, они служат наполнителями, добавляемыми в бетоны нек-рых видов, в крупные стеновые блоки. Тонкоразмолотые сланцы применяют как наполнители в грамофонных пластинках, улучшающие их акустические св-ва и повышающие мех. прочность.

Лит.: Требования промышленности к качеству минерального сырья (Справочник для геологов), в. 14. Соколов П. И. Кровельный сланец. М.—Л., 1946; Швецов М. С. Петрография осадочных пород. М., 1948. Ю. Р. Данилович.

**ФЛОГОПИТ** (от греч. φλογος — пылающий, огненный),  $\text{KMg}_3(\text{OH})_2 \times [\text{AlSi}_3\text{O}_{10}]$  — минерал класса силикатов. Крайний магниевый член изоморфного магнезиально-железистого ряда слюд. Если магний замещается железом, образуется биотит, если алюминием — истонит  $\text{K}(\text{Mg}_{2,5}\text{Al}_{0,5}) \times (\text{OH})_2[\text{Al}_{1,5}\text{Si}_{2,5}\text{O}_{10}]$ , а если тетраэдрический алюминий заменить трехвалентным железом, образуется тетраферритфлогопит. Замещением гидроксила на фтор получают фторфлогопит. Хим. состав (%):  $\text{SiO}_2$  — 39 ÷ 45;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  — 10 ÷ 17;  $\text{MgO}$  — 22 ÷ 30;  $\text{K}_2\text{O}$  — 7 ÷ 10;  $\text{H}_2\text{O}$  — 3 ÷ 5. Из примесей Ф. чаще всего содержит железо, марганец, кальций, барий, натрий, хром, титан и фтор. Структура слоистая, сингония (для наиболее распространенной политипной модификации) моноклинная, вид симметрии призматический. В природе и в условиях синтеза Ф. образуется в виде кристаллов, разрозненных в породах чешуек и пластинок, а также мелкочешуйчатых агрегатов. Облик кристаллов пластинчатый (пинакондальный габитус), столбчатый (призматический габитус) или близкий к изометричному (призмо-пинакои-

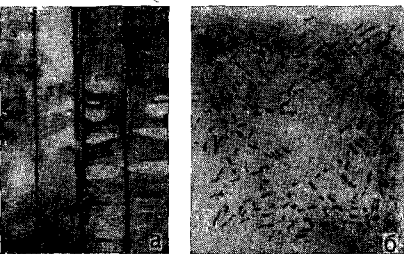
дальный габитус). Выделения Ф. могут быть сдвойникованы по слюдяному и хлоритовому законам. Встречаются также тройники прорастания. По внешнему виду кристаллы Ф. часто не отличимы от кристаллов *мусковита* и *биотита*. В кристаллах иногда наблюдаются включения *рутила* и *турмалина*, распределенные зонально внутри минерала. Зональное распределение часто характерно и для окраски Ф., причем центральные части кристаллов, как правило, темнее периферических, но встречается и ритмическое распределение. Физические св-ва Ф. — функция его конституции. Спайность по (001) весьма совершенная, по (110) и (010) — несовершенная (см. *Спайность минералов*). Плотность 2,70—2,85 г/см<sup>3</sup>. Твердость 2—3. Желтовато-бурый, красновато-бурый, темно-бурый, бурый с зеленым оттенком, реже — бесцветный, серебристый (см. *Цвет минералов*). Блеск стеклянный (см. *Блеск минералов*). Плеохроизм наблюдается в окрашенных разностях: по  $N_p$  — желтый, по  $N_g$  — бурый, бурый с красным, желтым или зеленым оттенком. В тетраферрифлогопитах обратное соотношение поглощения, т. е.  $N_p > N_g$ . Показатели преломления:  $n_g = 1,558—1,637$ ;  $n_m = 1,557—1,637$ ;  $n_p = 1,530—1,590$ ;  $2V = 0—15^\circ$ . Ф., особенно фторфлогопит, обладает хорошими электроизоляционными свойствами. В группе слюд Ф. как диэлектрик уступает лишь мусковиту. Удельное объемное сопротивление природного Ф. достигает  $10^{15}$  ом·см, а у искусственного фторфлогопита оно выше. Пластика Ф. толщиной 1 мм может изолировать напряжение от 30 до 200 000 в. Тангенс угла диэлектрических потерь Ф. (при частоте 300—500 кГц) 0,003—0,004. При нагревании до т-ры  $200^\circ\text{C}$  у Ф. возникает мозаичная структура и снижается теплопроводность. Спайные пластинки иногда обнаруживают люминесценцию. Ф. — типичный минерал контактово-метасоматических процессов. Особенно характерен он для контактов графитных *пегматитов* и магнийсодержащих пород (*доломитов*, *серпентинитов*).

Ф. связаны также с массивами ультраосновных и щелочных пород. В меньших количествах Ф. содержится в метаморфических породах и основных пегматитах. При выветривании в условиях земной коры Ф. превращается в гидрофлогопит и *вермикулит*. Пром. синтез Ф. осуществляют кристаллизацией фторсодержащего силикатного расплава при атм. давлении. Области применения природного Ф. в основном те же, что и мусковита. Перспективно использование природного Ф. в связи с получением на его основе новых материалов (слюдокерамики, новомикалехсов и др.), к-рые можно эксплуатировать в условиях высоких т-р. Лит.: Личарев М. А. Генезис флогопитовых месторождений Алдана. М., 1961; Лейзерзон М. С. Синтетическая слюда. М.—Л., 1962; Лазаренко Е. К. Курс минералогии. М., 1971; Дир У. А., Хаук Р. А., Зусман Дж. Порообразующие минералы. т. 3. Пер. с англ. М., 1966.

**ФЛОКЕНЫ** (нем. Flöchen, букв. — хлопья) — дефекты внутреннего строения стали, представляющие собой очень тонкие извилистые трещины. Обусловлены гл. обр. наличием в стали водорода. Кроме того, на появление Ф. влияют напряжения, возникающие в процессе охлаждения, превращения или деформирования, а также *сегрегации*, *шлаки*, *газы* и т. п. Избыточно растворенный в стали водород, выделяясь с понижением т-ры, проникает в мельчайшие трещинки, несплошности усадочного происхождения, в *поры* на границах *неметаллических включений* и основного металла, где переходит в молекулярную форму и теряет способность диффундировать. Вследствие этого в структуре отвердевшей стали формируются участки, в к-рых выделившийся водород находится под значительным давлением. Напряжения (сравнимые с прочностью стали на разрыв и даже превосходящие ее), возникающие в таких участках, в сочетании с термическими, структурными и деформационными или несколькими видами напряжений одновременно, и вызывают образование флокенов. Появляются Ф. при охлаждении (от т-ры  $200^\circ\text{C}$ , иногда от  $300^\circ\text{C}$  и, возможно, несколько выше, до комнатной) в центральной зоне деформированных заготовок, преим. после го-

рячей мек. обработкой. Чаще всего встречаются в отливках, когда затруднена диффузия водорода наружу. Располагаются обычно по наименее совершенным участкам структуры: вдоль волокон, полученных после деформирования, параллельно неоднородным и вытянутым неметаллическим включениям, по мартенситным участкам, карбидной сетке и т. д. В изломе катаных и кованных сталей Ф. — круглой или овальной формы (рис.), серебристого цвета. Структура поверхности излома Ф. грубо- или мелкозернистая — в зависимости от т-ры конца горячей обработки давлением или степени деформации. Для излома Ф. характерно хрупкое разрушение без пластической деформации. На полированной и травленной поверхности Ф. имеют вид «волосистых» трещин (см. рис.) без преимущественного расположения и не вытягиваются в направлении деформирования. Наиболее чувствительна к образованию Ф. сталь, выплавленная в дуговой электр. печи, менее чувствительна — основная мартеновская сталь, еще менее — кислая мартеновская сталь. В тигельной стали Ф. не обнаружены. Чувствительность к образованию Ф. возрастает с повышением склонности различных сталей или определенных структур к хрупкому разрушению. Так, структура стали с объемноцентрированной кубической решеткой более склонна к хрупкому разрушению, чем структура стали с решеткой гранецентрированной кубической. Склонность к образованию Ф. возрастает с повышением содержания углерода и всех легирующих элементов, снижающих т-ру мартенситного превращения. Ф. существенно понижают прочность, пластич-

Флокены на полированной и травленной поверхности (а) и в изломе (б) катаных и кованных сталей.



ность и ударную вязкость стали. Выявляют их с помощью микроструктурного анализа на шлифованных и травленных образцах или на изломах закаленных и улучшенных сталей, а также методами *ультразвуковой дефектоскопии*. Образование Ф. предотвращают вакуумированием (концентрация водорода уменьшается до  $1,5-2,0 \text{ см}^3/100 \text{ г}$ ) и обработкой стали инертными газами в ковшах или во время заполнения изложниц. Кроме того, применяют термическую обработку стали, облегчающую диффузию растворенного водорода к поверхности и последующее его удаление, а также всестороннюю ковку, при к-рой Ф. завариваются и заковываются.

Лит.: Мескин В. С. Основы легирования стали. М., 1964; Галактионова Н. А. Водород в металлах. М., 1967; Металлургия стали. М., 1973; Гудремон Э. Специальные стали, т. 2. Пер. с нем. М., 1966.

В. И. Исачев.

**ФЛОКУЛЯЦИЯ** (от лат. *flocculus* — клочок) — выделение из суспензий, зольей или растворов высокомолекулярных соединений сильно гидратированного хлопьевидного осадка. Обусловлена молекулярными силами притяжения между коллоидными частицами или макромолекулами высокомолекулярных соединений. В коллоидных системах аналогична явной *коагуляции*. Ф. высокомолекулярных соединений из их истинных растворов происходит в результате изменения т-ры, водородного показателя (рН) или при добавлении низкомолекулярных соединений. В процессе Ф. часто наблюдается *коацервация* — разделение смеси на два слоя, один из к-рых представляет собой насыщенный раствор высокомолекулярного соединения в растворителе, а второй слой — растворителя в высокомолекулярном соединении. Обычно эти слои выделяются в виде мельчайших капелек (коацерватов). В полярных средах капельки приобретают электр. заряд, придающий им определенную агрегативную устойчивость. Коацервация происходит при взаимно ограниченной *растворимости* компонентов раствора. Если агрегативная устойчивость коацер-

ватов недостаточна, они сливаются друг с другом (в результате *коалесценции*), и тогда смесь распадается на два слоя. В более вязких жидкостях происходит Ф., причем мельчайшие капельки агрегируются (не теряя своей индивидуальности), образуя флюкулы, выпадающие (или всплывающие на поверхность) в виде хлопьевидного осадка. Ф. играет важную роль при фракционировании высокомолекулярных соединений, обогащении руд флотационным методом и в др. процессах. См. также *Гидратация*.

Лит.: Тагер А. А. Растворы высокомолекулярных соединений. М.—Л., 1951; В о ю ц к и й С. С. Растворы высокомолекулярных соединений. М., 1960; В о ю ц к и й С. С. Курс коллоидной химии. М., 1964; П а с ы н с к и й А. Г. Коллоидная химия. М., 1968. М. В. Товбин.

**ФЛЮОРИТ** (от лат. Fluorium — *фтор*),  $\text{CaF}_2$  — минерал класса *фторидов*. Синоним: *п л а в и к о в ы й ш п а т*. Разности: *и т т р о ф л ю о р и т* (до 14%  $\text{YF}_3$ ) и *ц е р ф л ю о р и т* (до 18%  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ ). Хим. состав (%): Ca — 51,33; F — 48,67. Примеси: магний, уран, кислород, хлор, редкоземельные элементы и др. Структура координационная, сингония кубическая, вид симметрии гексоктаэдрический. В природе встречается в виде кристаллов и различных агрегатов. Кристаллы кубические, октаэдрические, иногда додекаэдрические. Агрегаты зернистые, шестоватые, скорлуповатые, фарфоровидные и землистые. Характерны двойники прорастания по (111). Спайность по (111) весьма совершенная (см. *Спайность минералов*). Плотность 3,10—3,20 г/см<sup>3</sup>. Твердость 4. Окраска голубая, фиолетовая, розовая, зеленая, желтая различных оттенков (см. *Цвет минералов*). Блеск стеклянный (см. *Блеск минералов*). Излом раковистый (см. *Излом минералов*). Прозрачен от 125 до 10 000 нм. Показатель преломления  $n = 1,4339$ . Люминесцирует в ультрафиолетовых, катодных и рентгеновских лучах, при нагреве, дроблении. Широко распространен. Образует различные кристаллы и агрегаты в пегматитовых и гидротермальных месторождениях различного минер.

состава. Встречается также в пневматолитовых и метасоматических образованиях, осадочных породах и корках выветривания. *Монокристаллы* Ф. выращивают из расплава в вакууме. Ф. применяют в металлургии в качестве *флюса*, в произ-ве стекол (поглощающих нейтроны), непрозрачных *глазурей*, *эмалей*, для получения плавиковой к-ты и ее солей. Из прозрачных кристаллов Ф. изготовляют линзы для объективов к микроскопам, призмы для спектрографов и пр.

Лит.: Рост кристаллов, т. 1. М., 1957; Минералы. Справочник, т. 2, в. 1, М., 1963; П а з а р е н к о Е. К. Курс минералогии. М., 1971. О. А. Красильщикова.

**ФЛЮСЫ** (от нем. Flüsse), *п л а в н и* — материалы, облегчающие образование и регулирующие состав шлаков, защищающие поверхность металлов от окисления и улучшающие *спекаемость* керамических масс. Различают Ф. кислые, основные и нейтральные. Кислые Ф. содержат гл. обр. *диоксид кремния*. Гл. составная часть основных Ф. — основные окислы (*известь*, *магнезит* и др.). Нейтральные Ф. — горные породы, содержащие  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , CaO, MgO,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  и  $\text{Na}_2\text{O}$  в разных соотношениях. Особым видом являются покровные, или защитные, Ф., содержащие в основном *хлориды* и *фториды* щелочных и щелочноземельных металлов. В качестве Ф. используют также *полевой шпат*, *плаггиоклаз*, *пегматит* и заменители полевого шпата — *нефелин-сиенит*, *перлит* и нек-рые разновидности розовых *гранитов* (табл.). Полевой шпат применяют с высоким содержанием окиси калия при соотношении  $\text{K}_2\text{O} : \text{Na}_2\text{O} \approx 3$ . Плаггиоклаз как Ф. менее желателен, поскольку т-ра его плавления выше, а интервал плавления короче, чем у калиевого полевого шпата. В пегматитах содержание кварца 20 ÷ 35%. Нефелин-сиенит — горная порода, в к-рой, кроме *нефелина*, содержатся *микроклин*, *альбит*, *слюды* и др. Применение нефелин-сиенита связано с его довольно сложным обогащением. Ф. применяют при получении металлов восстановлением из руд, а также при сварке и электрошлаковом переплаве металлов. В доменном процессе Ф. служат *известняк* и *доломит*; при выплавке *кремнистого чугуна* пользуют-

используют в состав Ф., в состав Ф.-рых вводят кварцит, бой динасового кирпича, песчанник, кремнистую гальку и др. В основном мартеновском процессе и при плавке стали в дуговых печах в качестве Ф. применяют известь и известняк, в кислом мартеновском процессе — кварцевый песок (см. *Песок природный*). В мартеновских и электр. печах вместе с основными используют нейтральные Ф. в виде боя шамотного и красного кирпича, глины, *глинистых сланцев*, боксита и др. Чтобы повысить вязкость шлака, в Ф. иногда добавляют плавиковый шпат или флюорит (до 2%). В основном конверторном процессе Ф. являются известь и дробленый известняк. В бессемеровском процессе применяют Ф. в виде смеси извести с плавиковым шпатом. При переплавке легкого окисляемых цветных металлов, а также отходов обработки металлов пользуются покровными Ф., *бурой*, *криолитом* и др. При *пайке* и *сварке* применяют бурю, борную к-ту, хлористый цинк, канифоль и др. Ф. спец. состава, к-рые, защищая поверхность металлов от окисления,

упрочняют соединение в шве. В произ-ве технической и строительной керамики, хозяйственного *фарфора* и *фаянса* использование полевого шпата, плагиоклаза, пегматита, нефелин-сиенита, перлита и др. Ф. способствует получению изделий с высокой прочностью, плотностью и заданными диэлектр. характеристиками. Кроме того, синтезированные легкоплавкие Ф. применяют для закрепления неорганических пигментов в *керамических красках* при *декорировании фарфоровых* и *фаянсовых изделий*, майолики и др.

Лит.: Б уд н и к о в П. П. [и др.]. Технология керамики и огнеупоров. М., 1962; Технология фарфорового и фаянсового производства. М., 1975.

И. А. Булавин.

**ФОРМОВОЧНЫЙ ГИПС** (от лат. forma — вид, форма) — полуводный гипсовый *вяжущий материал*; разновидность *строительного гипса*. Свойства Ф. г.: остаток на сите с сеткой 02 — не более 2,5%; сроки *схватывания*: начало — не ранее

#### Химический состав керамических флюсов

Флюс	Содержание окислов, %						
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O
Микроклин чупинско-чаловский	67,17	14,17	0,11	0,19	—	12,95	1,67
Плагиоклаз хето-ламбинский	64,78	22,00	0,07	3,25	0,16	0,87	8,99
Микроклиновый пегматит хето-ламбинский	70,73	16,27	0,18	0,46	0,47	9,70	2,12
Микроклин — плагиоклазовый пегматит лупинский	74,02	14,44	0,55	1,21	0,17	4,00	4,40
Микроклин — плагиоклазовый пегматит ениско-рекалатовский	73,22	15,62	0,56	2,37	0,36	3,40	4,00
Микроклиновый пегматит андреевский	69,76	17,09	0,07	0,56	0,57	9,38	3,21
Микроклин елисеевский	66,63	18,98	0,18	0,52	0,34	10,98	1,92
Микроклин — плагиоклазовый пегматит елисеевский	73,68	14,90	0,34	2,56	0,18	3,98	2,44
Плагиоклаз — микроклиновый пегматит вишневогорский	74,52	14,06	0,64	2,52	0,32	6,38	3,68
Микроклин завитинский	66,18	21,89	0,21	0,80	0,30	9,18	2,00
Микроклин — плагиоклазовый пегматит завитинский	75,66	14,47	0,54	0,50	0,36	4,96	3,00
Микроклин нарын-кунтинский	65,27	19,80	0,05	0,32	0,05	14,92	—
Нефелин-сиенит имандринский	58,00	23,90	0,96	0,85	0,53	6,53	8,25
Нефелин-сиенит хибинский	37,14	22,97	3,64	11,48	2,22	5,64	7,97

П р и м е ч а н и е: Нефелин-сиенит имандринский содержит, кроме того, 0,38% TiO<sub>2</sub>, а нефелин-сиенит хибинский 1,79% TiO<sub>2</sub>, 5,92% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и 0,21% MnO.

4 мин, конец — не ранее 6 и не позднее 30 мин; прочность на растяжение образцов, высушенных до постоянной массы, не менее 25 кгс/см<sup>2</sup>; объемное расширение не более 0,15%. Ф. г. изготавливают варкой природного двуводного гипса в гипсоварочных котлах с последующим тонким помолом (сырье используется более чистое, чем при получении строительного гипса). Применяют его в керамическом произ-ве, в автомобилестроении и авиационной пром-сти, в точном машиностроении для изготовления форм. Ф. г., используемый в керамическом произ-ве, должен обладать хорошей всасывающей способностью, применяемый в машиностроении — хорошей газопроводностью. Разновидность Ф. г. — формовочный гипс высокопрочный. Его свойства: остаток на сите с сеткой 002 — не более 2%, на сите с сеткой 0085 — не более 5—6%; сроки схватывания: начало — не ранее 5—6 мин, конец — не позднее 25 мин; прочность в возрасте 1,5 ч образцов, высушенных до постоянной массы: на сжатие — 250—300 кгс/см<sup>2</sup>, на изгиб — 70—80 кгс/см<sup>2</sup>; объемное расширение — не более 0,2%. Для изготовления высокопрочного Ф. г. прибегают к термической обработке гипсового камня в автоклаве с последующим тонким помолом. Его применяют в керамическом произ-ве, медицинской пром-сти. Свойства Ф. г. регламентируются МРТУ 2131—67, свойства Ф. г. высокопрочного — ТУ 21 УССР 711—73.

Лит.: Справочник по производству гипса и гипсовых изделий. М., 1963.

Н. Ю. Прянишникова.

**ФОРМУЕМОСТЬ** — свойство материалов принимать заданные форму и размеры под действием внешних сил, сохраняя их после прекращения этого действия. Характерно гл. обр. для порошковой шихты (см. *Спеченные материалы*), формовочных смесей (см. *Литейные материалы*) и керамических масс. В порошковой металлургии Ф. улучшают грануляцией порошков — увеличением времени устойчивых комочков, состоящих из сравнительно большого количества дисперсных частиц порошка. Чтобы обеспечить скольжение частиц труд-

нопрессуемых порошков, вводят пластифицирующие добавки и поверхностно-активные вещества. При заполнении порошком пресс-формы частицы располагаются хаотически. Если же приложить небольшое давление, частицы определенным образом перемещаются, заполняя пустоты и поры. С увеличением давления происходит качественное и количественное изменение границ между частицами. Чем пластичнее материал порошка, тем более низкое давление необходимо для уплотнения его в результате деформации частиц. В порошковой металлургии используют различные способы формирования порошков: с приложением внешнего давления (напр., прессование в открытых и закрытых пресс-формах, холодное и горячее, гидростатическое в эластичных оболочках, прокатка и ковка в оболочках, прессование взрывом, мундштучное прессование) и без применения давления (шликерное литье). При шликерном литье порошковую шихту суспендируют в жидкой среде (содержание порошка 60—70%), а затем заливают в пористую керамическую или гипсовую форму. Жидкость удаляется через поры или впитывается в стенки формы. Механически сцепляясь между собой, частицы порошка образуют устойчивую заготовку с пористостью 30—60%, которую после извлечения из формы подвергают сушке и спеканию. Формовочные смеси и керамические массы представляют собой конгломерат из зерен наполнителя, покрытых тонкими пленками воды и связующего. Промежутки между зернами заполнены воздухом и частично водой и связующим, что дает возможность уплотнять и пластически деформировать материал. Формование связано с передвижением и контактом зерен, слипанием и спеканием частиц, обусловленных внешним воздействием и капиллярным притяжением зерен, вязким течением связующих пленок и изменением фазового состава при воздействии т-ры. Различное сочетание и обработка компонентов позволяют регулировать пластичность, прочность, газопроницаемость, огнеупорность и др. технологические св-ва смесей. Ф. часто сопоставляют с «сыпучестью» (определяющей равномерность засыпки модель-



по-опочной осканткнпорпнокк), «те-  
кучестью» (характеризующей способ-  
ность материала пластически дефор-  
мироваться без изменения объема)  
или «уплотняемостью» (определяю-  
щей способность материала умень-  
шаться в объеме в замкнутом прост-  
ранстве под действием внешних сил).  
Формовочные смеси отличаются по  
характеру Ф., обусловленному ко-  
личественным соотношением твер-  
дых, жидких и газообразных компо-  
нентов. Пластично-вязкие смеси со-  
держат, кроме наполнителя, воду  
(2—8%), жидкие и набухающие свя-  
зующие, а также спец. добавки. Они  
сравнительно легко формируются, со-  
храняя после удаления модели при-  
данные им форму и размеры. приме-  
няют их для формирования встряхива-  
нием, прессованием и трамбованием.  
Текущие смеси (суспензии) содержат  
повышенное количество жидкой фазы  
(50—200% по отношению к наполни-  
телю) и пленкообразующих веществ.  
Их используют для изготовления  
оболочковых керамических форм по  
выплавляемым моделям, а также на-  
ливных самотвердеющих форм. Что-  
бы сформировать оболочку, на по-  
верхность модели наносят суспен-  
зию, обсыпают ее песком, после чего  
наступает период сушки или хим.  
твердения. Твердение суспензии свя-  
зано с физ. или хим. удалением жид-  
кой фазы (растворителей, разбавите-  
лей), с образованием твердых свя-  
зующих пленок и каркасов между  
зернами наполнителя. Точность вос-  
произведения модели зависит от сма-  
чивания ее суспензией, зернистости  
и хим. инертности наполнителя. В  
сыпучих смесях нет жидкой фазы,  
зерна в исходном состоянии не связа-  
ны между собой. Такие материалы са-  
мопроизвольно заполняют контур  
модели под действием силы тяжести.  
Для оболочкового литья используют  
плакированный песок. Пленки в них  
появляются в результате расплавления  
порошкообразных связующих;  
образующаяся пластично-вязкая  
смесь упрочняется непосредственно  
на нагретой модели под действием  
необратимых хим. реакций. После  
затвердевания форма недеформирует-  
ся, что повышает ее маневренность и  
транспортабельность. Для формова-  
ния сыпучих смесей без связующих  
применяют физ. отверждение (напр.,

воздействие вакуума или магн. по-  
ля), к-рое снимают после затвердева-  
ния металла, в результате чего форма  
самопроизвольно разрушается. Одно  
из осп. преимуществ физ. способов  
формования — отсутствие тепловой  
обработки форм, возможность регу-  
лирования сил отверждения в широких  
пределах, отсутствие технологиче-  
ских трудностей и вредного влияния  
на окружающую среду при приложе-  
нии и снятии сил отверждения.

Лит.: Берг П. П. Формовочные мате-  
риалы. М., 1963; Вязников Н. Ф.,  
Ермаков С. С. Металлокерамические  
материалы и изделия. Л., 1967; Литье по  
выплавляемым моделям. М., 1971; Хими-  
ческая технология керамики и огнеупоров.  
М., 1972; Медведев Я. И., Вали-  
совский И. В. Технологические ис-  
пытания формовочных материалов. М.,  
1973; Дорошенко С. П., Ващенко  
К. И. Состояние и перспективы при-  
менения наливных самотвердеющих сме-  
сей. В кн.: Формовочные материалы и фор-  
мообразование. К., 1975.

А. Н. Цибрик.

**ФОРСТЕРИТ** [по имени англ. уче-  
ного Дж. Форстера (J. Forster)],  
 $Mg_2[SiO_4]$  — минерал класса *сили-  
катов*. Представляет собой магни-  
евую разновидность *оливина*. Хим.  
состав (%):  $MgO$  — 57,31;  $SiO_2$  —  
42,69. Изоморфные примеси: железо,  
хром и никель. Структура островная,  
сингония ромбическая, вид симметрии  
ромбодипирамидальный. Встре-  
чается преим. в виде изометрических  
или слегка уплощенных кристаллов.  
Спайность по (010) слабо заметная  
(см. *Спайность минералов*). *Плот-  
ность* 3,22 г/см<sup>3</sup>. *Твердость* 7. Цвет  
светло- и лимонно-зеленый; в шлифах  
бесцветный (см. *Цвет минералов*).  
Блеск стеклянный. Некоторые Ф.  
черные с металлоидным блеском (см.  
*Блеск минералов*). Двухосный, поло-  
жительный;  $2V = 82^\circ$ . Показатели  
преломления:  $n_g = 1,670$ ;  $n_p = 1,635$ ;  
 $n_g - n_p = 0,035$ . Ф. — характерный  
минерал ультраосновных пород.  
Встречается также в скарнах и ме-  
таморфических породах. Найден  
вместе с оливином в древних вулка-  
нических выбросах Везувия и в не-  
которых метеоритах. Ф. получают:  
из гелей двуокиси кремния и окиси  
магния при т-рах 500 и 675° С; спла-  
влением окиси магния и двуокиси  
кремния в печи Вернейля; прокали-

ванием спрессованных порошков окиси магния и двуокиси кремния при  $t = 2000^\circ \text{C}$ ; нагреванием серпентиновых и хлоритовых минералов до  $t = 600\text{--}900^\circ \text{C}$ . Используют как высококачественный огнеупорный материал.

Лит.: Лазаренко Е. К. Курс минералогии. М., 1971; Минералы. Справочник, т. 3, в. 1. М., 1972; Дир У. А., Хауи Р. А., Зусман Дж. Породообразующие минералы, т. 1. Пер. с англ. М., 1965. О. Н. Матковский.

**ФОСФАТИРОВАНИЕ** — создание на поверхности металлических изделий пленки из нерастворимых фосфатов. Осн. назначение Ф., к-рое сочетают, поскольку пленка пориста, с нанесением лакокрасочных или масляных покрытий, — повышение коррозионной стойкости изделий. Фосфатные покрытия термостойки до  $t = 400\text{--}500^\circ \text{C}$  и выдерживают напряжение 300—500 в. Ф. осуществляют воздействием на обрабатываемые изделия (преим. стальные или чугуны малолегированные) растворами кислотных солей — фосфорнокислого железа и марганца (иногда цинка) — МАЖЕФ (марганец, железо, фосфор) примерного состава: 18—20% Мп; 0,14—0,15%  $\text{Fe}^{2+}$ ; 2,0—2,5%  $\text{Fe}^{3+}$ ; 60—70%  $\text{PO}_4^{3-}$ ; 1%  $\text{SO}_4$ ; 1—2%  $\text{H}_2\text{O}$ ; следы кальция. Водный раствор этой соли подвергают гидролизу  $\text{M}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \rightleftharpoons \text{MHP}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4$ , к-рый при нагревании до  $t = \text{кипения}$  идет дальше:  $5\text{M}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \rightleftharpoons 2\text{MHP}_4 + \text{M}_3(\text{PO}_4)_2 + 6\text{H}_3\text{PO}_4$ . Железо, взаимодействуя с фосфорной к-той, образует хорошо растворимые в воде одозамещенные фосфаты, трудно растворимые двухзамещенные и нерастворимые трехзамещенные фосфаты. Фосфатная пленка образуется на основе двух- и трехзамещенных фосфатов. По мере роста фосфатного слоя поверхность металла изолируется от раствора, скорость Ф. постепенно уменьшается и, наконец, процесс заканчивается.  $T$ -ру раствора поддерживают около  $92\text{--}98^\circ \text{C}$ , продолжительность процесса (1—2 ч) зависит от состава обрабатываемого материала и способа подготовки его поверхности. Для ускорения процесса в раствор вводят уско-

рители (деполяризаторы) — азотнокислые соли натрия, цинка и меди. Однако коррозионная стойкость фосфатных пленок, полученных при наличии ускорителей, ниже, чем пленок, полученных без них. Вследствие этого ускоренное Ф. применяют для замены грунта под лакокрасочные покрытия или для получения электроизоляционных фосфатных пленок. Толщина фосфатных пленок зависит от режима и состава раствора, а также от способа подготовки поверхности обрабатываемых изделий. На стальной полированной поверхности в обычных растворах образуются мелкокристаллические пленки толщиной 2—5 мкм, на шероховатой поверхности — пленки с крупнокристаллическим строением толщиной 10—15 мкм. Перед Ф. поверхности подвергают гидробразивной обработке. Фосфатные покрытия не смачиваются расплавленным металлом, что позволяет использовать их в металлургии и машиностроении. Хорошие электроизоляционные свойства дают возможность использовать фосфатированные изделия в электропромышленности и приборостроении. Лит.: Лапатухин В. С. Фосфатирование металлов. М., 1958; Грилихес С. Я. Окислирование и фосфатирование металлов. Л., 1971.

В. И. Лайнер.

**ФОСФАТЫ** — соли фосфорных кислот, в которых фосфор находится в высшей степени окисления (+5). Основные структурные звенья в анионах Ф. — тетраэдры  $\text{PO}_4$ . В зависимости от способа соединения тетраэдров  $\text{PO}_4$  образуются цепные, кольцевые, разветвленные полимерные соединения, или, как их в общем еще называют, конденсированные Ф. (полифосфаты, полиметафосфаты, ультрафосфаты). Одиночные тетраэдры  $\text{PO}_4$ , представляющие собой трехзарядные анионы  $\text{PO}_4^{3-}$ , характерны для ортофосфатов. В общем состав Ф. можно представить ф-лой  $\text{M}_n\text{R}^p\text{P}_n\text{O}_{n(5+R)/2}$ , где  $n$  — степень полимеризации;  $R$  — молярное отношение  $\frac{\text{M}_2\text{O}}{\text{P}_2\text{O}_5}$  ( $\text{M}$  — эквивалент катиона). Ортофосфаты — соли ортофосфорной кислоты ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ). Различают ортофосфаты средние, или трехзамещенные, напр.  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$ , и кислые: гидроортофосфаты, или

двузамещенные, напр.  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{CaHPO}_4$ , и дигидроортофосфаты, или однозамещенные, напр.  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ . Среди природных Ф. наиболее распространены минералы фосфорит  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  и апатит  $\text{Ca}_5(\text{OH}, \text{Cl}, \text{F})(\text{PO}_4)_3$ . Из средних ортофосфатов и гидроортофосфатов в воде растворимы только Ф. щелочных металлов и аммония. Средние ортофосфаты тория, титана, циркония, гафния, олова и висмута не растворимы даже в сильных к-тах. Дигидрофосфаты достаточно хорошо растворяются в воде. Ортофосфаты щелочных металлов в водных растворах частично подвергаются гидролизу и используются для приготовления буферных растворов. Средние ортофосфаты не разлагаются при нагревании:  $\text{Na}_2\text{PO}_4$  плавится при т-ре  $1340^\circ\text{C}$ ,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  — при т-ре  $1610^\circ\text{C}$ , за исключением тех случаев, когда катион термически неустойчив. Растворимые в воде или к-тах средние ортофосфаты можно превратить в кислые действием на них к-т. Кислые ортофосфаты получают также неполной нейтрализацией ортофосфатной к-ты соответствующими окислами, гидроокисями или карбонатами. Плохо растворимые в воде ортофосфаты получают обычно реакциями обмена. При прокаливании кислые ортофосфаты отщепляют воду и в зависимости от температурного режима превращаются в линейные полифосфаты или циклические полиметафосфаты. **П о л и ф о с ф а т ы** — соли полифосфорных к-т  $\text{H}_{n+2}\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$  ( $n$  — степень поликонденсации). Могут быть в кристаллическом или аморфном (стеклообразном) состоянии. Кристаллическое строение имеют средние и кислые дифосфаты (пирофосфаты) натрия, калия и аммония, напр.  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{NH}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7$ , триполифосфаты ( $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_3\text{H}_2\text{P}_3\text{O}_{10}$  и др.), тетраполифосфаты ( $\text{Ba}_3\text{P}_4\text{O}_{13}$ ,  $\text{Pb}_3\text{P}_4\text{O}_{13}$ ). Все полифосфаты, за исключением солей щелочных металлов, плохо растворимы в воде. Под воздействием воды, особенно при нагревании, полифосфаты могут превращаться в ортофосфаты. Нестойки они и в расплавленном состоянии. Полифосфаты щелочных металлов в водных растворах диссоциируют, образуя высокозарядные анионы, к-рые хорошо адсорбируются различными

частичками, пептизируя их, и, кроме того, подвергаясь гидролизу, создают в растворе щелочную среду. Для полифосфатов характерна высокая вязкость, электр. и оптическая *анизотропия*. Получают их чаще всего дегидратацией кислых ортофосфатов. **Г е т е р о п о л и ф о с ф а т ы** — производные ортофосфорной кислоты, в к-рой кислород частично или полностью замещен анионами др. к-т — гетерополиортофосфорные кислоты и их соли, напр.  $(\text{NH}_4)_3\text{P}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4$ . Тетра- и триамлибдатоортофосфаты и тетра- и тривольфраматоортофосфаты аммония, калия, рубидия и цезия — кристаллические вещества желтого цвета, плохо растворимые в воде, чем пользуются в анализе для определения иона  $\text{PO}_4^{3-}$  или для отделения рубидия и цезия от остальных щелочных металлов. Органические производные ортофосфатов играют важную роль в физиологических процессах (нуклеиновые кислоты, фосфатиты, нуклеотиды). **П о л и м е т а ф о с ф а т ы** — соли полиметафосфорных кислот  $\text{H}_n\text{P}_n\text{O}_{3n}$ , где  $n = 3-8$  (эти соли иногда наз. метафосфатами). В отличие от ортофосфатов ядовиты (как и соответствующие кислоты). Наиболее изучены три- и тетраметафосфаты. В воде хорошо растворимы только метафосфаты щелочных металлов, аммония и магния. При сильном нагревании полиметафосфаты частично отщепляют фосфорный ангидрид и переходят сначала в дифосфаты, а затем, при более высокой т-ре, в ортофосфаты. Малостойбны полиметафосфаты и в щелочных растворах — происходит расщепление циклов с образованием цепных полифосфатов. Хим. активность расплавленных метафосфатов щелочных металлов значительно повышается при добавлении соответствующих хлоридов и особенно фторидов. В у л ь т р а ф о с ф а т а х молярное соотношение катионных окислов к фосфорному ангидриду  $0 < \text{M}_2\text{O} : \text{P}_2\text{O}_5 < 1$ . Большинство ультрафосфатов (лития, натрия, калия, кальция, серебра, платины, свинца, кадмия) находятся в стеклообразном состоянии. К кристаллическим относятся ультрафос-

фаты  $\text{CaO} \cdot 2\text{P}_2\text{O}_5$  и  $\text{CaO} \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5$ . Для стеклообразных ультрафосфатов характерны медленная растворимость и растрескивание в воде. По отношению к воде ультрафосфаты менее стойки, чем полифосфаты и полиметафосфаты, они легче подвергаются гидролизу, образуя более стабильные поли- и метафосфаты. Получают ультрафосфаты обычно нагреванием смеси фосфорного ангидрида с соответствующим метафосфатом. Фосфорит и апатит являются сырьем для получения фосфора, фосфорной кислоты, фосфатных удобрений, матовых стекол, эмалей, огнестойких материалов и т. п. Кристаллы дигидроортофосфатов кальция и аммония используют как пьезо- и сегнетоэлектрики. Гидроортофосфаты аммония применяют как удобрения, а в виде аэрозоля — как средство тушения больших пожаров. Некоторые окислы и гидроокислы металлов, напр.  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , после смешивания с ортофосфорной кислотой (затворения) образуют тестообразные цементные массы, способные прочно «схватываться». На этой основе разработаны фосфатные цементы и связки, применяемые не только в промышленности, но и в медицине (напр., зубные цинкофосфатный и силикофосфатный цементы). Триполифосфат натрия  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$  используют для изготовления искусственных моющих средств. Полифосфаты применяют как ионообменные вещества для смягчения воды, а также как сильные комплексообразователи.

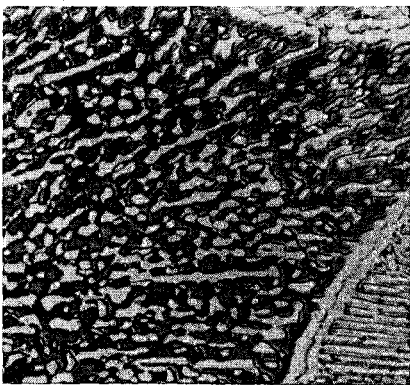
Лит.: Гольник-Вольфсон С. Л. [и др.]. Химические основы технологии и применения фосфатных связок и покрытий. М., 1968; Голуб А. М. Загальна та неорганічна хімія, ч. 2. К., 1971; Вагган В. Фосфорная кислота, фосфаты и фосфорные удобрения. Пер. с англ. М., 1957; Везер Н. Дж. Фосфор и его соединения, т. 1. Пер. с англ. М., 1962.

Ф. Ф. Григоренко, Н. С. Слободяник.

**ФОСФИДНАЯ ЭВТЕКТИКА** — эвтектика чугунов и сталей, легированных фосфором. Относительно легкоплавкая, очень твердая, но хрупкая. В сплавах с небольшим содержанием фосфора (0,05—0,5%) обычно кристаллизуется тройная Ф. э. (рис.), состоящая из разветвленных взаимно проросших кристаллов

цементита, фосфида  $\text{Fe}_3\text{P}$  и аустенита (или феррита). Содержит 2,4% С и 6,9% Р, т-ра ее плавления  $950^\circ\text{C}$ . В высокоуглеродистых сплавах железо — углерод — фосфор тройная Ф. э. образуется, если фосфора содержится более 0,4—0,8% (в зависимости от содержания углерода). В промышленных сталях и чугунах вследствие сильной микроликвидации фосфора тройная Ф. э. появляется уже при наличии 0,02—0,04% Р. В сталях она располагается на границах дендритных ветвей, в чугунах — на границах эвтектических аустенитографитных или аустенитоцементитных колоний, а при повышенном содержании фосфора — и внутри колоний в междуветвях дендритов. Нередко внутри тройной Ф. э. наблюдаются крупные пластины первичного цементита (они выделились до начала кристаллизации тройной эвтектики и не являются ее составляющей). В серых чугунах (особенно высококремнистых) при кристаллизации тройной Ф. э. вместо цементита может выделяться графит, насланная на уже имеющиеся пластины графита. Эвтектические участки приобретают двухфазную структуру фосфид — аустенит, к-рую наз. псевдобинарной фосфидной эвтектикой. В сталях, содержащих более 2—3% Р, кроме тройной, может образоваться двойная Ф. э. (фосфид — феррит или фосфид — аустенит). В зависимости от скорости охлаждения, размеров

Тройная фосфидная эвтектика: светлые вытянутые участки — цементит; темные участки — фосфид; мелкие светлые участки — аустенит (или феррит),  $\times 1500$ .



и формы обогащенных фосфором участков жидкости при кристаллизации тройной Ф. э. аустенит может выделяться на уже имеющемся аустените и вместо тройной получается еще одна псевдобинарная Ф. э. фосфид — цементит. Тройная Ф. э. может превратиться в псевдобинарную эвтектику фосфид — цементит, фосфид — аустенит или фосфид — феррит в процессе термической обработки чугунов и сталей.

Лит.: Бунин К. П., Малиночка Я. Н., Таран Ю. Н. Основы металлографии чугуна. М., 1969.

**ФОСФИДЫ** — соединения фосфора с более электроположительными элементами. Различают Ф. щелочных и щелочноземельных металлов, а также металлов подгрупп меди и цинка с преим. ионно-ковалентными связями; Ф. переходных металлов с металло-ковалентной связью и Ф. неметаллов с преим. ковалентной связью. В виде природных минералов Ф. не встречаются. Кристаллизуются чаще всего в структурах типа *сфалерита*,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{As}$ ,  $\text{Fe}_3\text{P}$ ,  $\text{MnP}$  и  $\text{FeS}_2$ . Ф. неметаллов и т. н. полуметаллов — диэлектрики либо полупроводники (напр.,  $\text{AlP}$ ,  $\text{GaP}$ ,  $\text{InP}$ ,  $\text{AsP}$ ). Ф. металлов подгрупп меди и цинка с высоким содержанием фосфора также обладают полупроводниковыми свойствами (напр.,  $\text{CuP}_2$ ,  $\text{AgP}_2$ ,  $\text{Zn}_3\text{P}_2$ ,  $\text{Cd}_3\text{P}_2$ ). Ф. переходных металлов по физ. св-вам близки либо к полупроводникам ( $\text{VP}$ ,  $\text{NbP}$ ,  $\text{TaP}$ ), либо к металлам ( $\text{TiP}$ ,  $\text{ZrP}$ ,  $\text{PdP}$ ). Некоторые Ф. переходных металлов — ферромагнетики ( $\text{CoP}$ ,  $\text{Fe}_3\text{P}$ ). Ф. — твердые соединения, нерастворимые в органических растворителях. Многие Ф. тугоплавки ( $t_{\text{пл}} \text{AlP}$  — 2470 К,  $\text{GaP}$  — 1850 К). Ф. щелочных и щелочноземельных металлов, а также алюминия легко разлагаются водой с выделением фосфина  $\text{PH}_3$ , весьма ядовитого газа. Ф. меди, ртути, золота, хрома, марганца, железа и др. переходных металлов стойки в воде и разлагаются сильными к-тами. Ф. бора устойчив к действию сильных к-т и щелочей. Под действием окислителей Ф. окисляются до солей фосфорных к-т. Ф. получают: синтезом из компонентов (одно- или двухтемпературным ампульным синтезом или синтезом под давлением); осаждением из газовой фазы (фосфор-

содержащими реагентами служат летучие или газообразные соединения фосфора); взаимодействием окислов металлов с фосфорсодержащими реагентами (наиболее известен метод фосфидизации окислов фосфином); обменной фосфидизацией (взаимодействием металла или хлорида металла, фосфид к-рого хотят получить, с Ф. других металлов); термическим восстановлением фосфатов металлов водородом или углеродом; электролизом. Разработаны методы выращивания *монокристаллов Ф.*, в частности Ф. галлия и индия, а также способы их *легирования*. Наиболее широкое применение нашли Ф. галлия и индия в качестве *полупроводниковых материалов* с большой шириной запрещенной зоны (2,24 и 1,27 эв при  $T \approx 300$  К) и *оптоэлектронных материалов*. Кроме того, их применяют в *сцинтилляционных счетчиках* и *фотоэлектронных умножителях*, а также в *солнечных батареях*, эксплуатируемых при высоких  $T$ -рах. Разработаны методы выращивания *слитков* и *эпитаксиальных монокристаллов* твердых растворов Ф. галлия — Ф. индия, Ф. галлия — арсенида галлия. Растворы Ф. галлия — арсенида галлия служат источниками когерентного излучения (лазеров) в диапазоне длин волн 6200—8400 Å, а также источниками видимого некогерентного излучения. Перспективно их использование в *фотоэлементах* и *фотопреобразователях* солнечной энергии, а также в *высокотемпературных выпрямителях*. Перспективными полупроводниковыми материалами являются двойные Ф.:  $\text{CdSnP}_2$ ,  $\text{CdGeP}_2$ ,  $\text{CdSiP}_2$ ,  $\text{ZnSnP}_2$  и  $\text{ZnSiP}_2$ . Ф. применяют как *фосфорсодержащие агенты для модифицирования* сплавов, напр. *завтектических сплавов*. Ф. меди ( $\text{Cu}_3\text{P}$ ) используют как *раскислитель* при производстве бронз и для пайки латуни (вместо серебряного припоя). Образование Ф. никеля и железа на поверхности трущихся деталей используют для *повышения их износостойкости*.

Лит.: Самсонов Г. В., Верейкина Л. Л. Фосфиды. К., 1961; Радауцан С. И. [и др.]. Фосфид галлия. Кишинев, 1969. [и др.]. Фосфиды галлия, физико-химические и физические свойства

полупроводниковых веществ. Справочник. М., 1973; Везер В. Дж. Фосфор и его соединения, т. 1. Пер. с англ. М., 1962. В. Б. Черногоренко.

**ФОСФОР** (Phosphorus; от греч.  $\phi\omega\sigma$   $\phi\acute{o}\rho\omicron\varsigma$  — светоносный), Р — хим. элемент V группы *периодической системы элементов*; ат. н. 15, ат. м. 30,97376. В соединениях проявляет степени окисления  $-3, -2, +3, +4$  и  $+5$ ; из них наиболее характерны  $-3, +3$  и  $+5$ . Состоит из стабильного изотопа  $^{31}\text{P}$ . Важнейший из искусственных — изотоп  $^{32}\text{P}$  с периодом полураспада 14,22 дня. Ф. открыл (1669) гамбургский алхимик Х. Брандт, хотя сведения о Ф. еще в 12 в. получил араб. алхимик Алхид Бехил. В 18 в. швед. химик К. Шееле впервые указал на фосфориты как на богатый источник Ф., предложил и методы его получения. Пром. применение Ф. связано с развитием спичечного произ-ва. Ф. относится к весьма распространенным элементам: на него приходится 0,04% от общего числа атомов земной коры. Скопления Ф. встречаются в основном в виде *анатита*  $\text{Ca}_5\text{X}(\text{PO}_4)_3$  (X — фтор, реже хлор или гидроксильная группа) и залежей фосфоритов, основой к-рых является  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ . При конденсации пара Ф. в жидкость и ее затвердевании образуется белый (или желтый) Ф., к-рый по внешнему виду и консистенции подобен парафину и является наиболее химически активной формой элемента. Белый Ф. существует в двух кристаллических модификациях: высокотемпературной альфа-форме (кубические кристаллы,  $a = 18,5 \text{ \AA}$ ; плотность  $1,828 \text{ г/см}^3$ ;  $t_{\text{пл.}}$   $44,1^\circ \text{C}$ ; теплоемкость  $0,1776 \text{ кал/г} \cdot \text{град}$ ; удельное электрическое сопротивление  $10^{11} \text{ ом} \cdot \text{см}$ ; удельная магнитная восприимчивость  $0,86 \times 10^{-6} \text{ э.м.е./г}$ ; теплота сублимации  $13,4 \text{ ккал/моль}$   $\text{P}_4$ ) и низкотемпературной бета-форме (плотность  $1,88 \text{ г/см}^3$ ; стабильна при т-ре ниже  $-76,9^\circ \text{C}$  и давлении  $1 \text{ ат}$ ). Кроме белого Ф., известно еще несколько модификаций, напр. формы красного Ф. (красный I — аморфный; красный IV — тетра- или гексагональные кристаллы; красный V — триклинные кристаллы; теплота сублимации этих

форм соответствуют 19,7; 28,0 и 28,4 ккал/моль  $\text{P}_4$ ). Плотность красного Ф. в зависимости от метода получения  $2,0 \div 2,4 \text{ г/см}^3$ ; т-ра сублимации при давлении  $1 \text{ ат}$  равна  $429^\circ \text{C}$ . Фиолетовый Ф. образуется при нагревании белого Ф. под давлением  $500 \text{ ат}$ ; у него полимерная структура из связанных между собой группировок  $\text{P}_4$  и  $\text{P}_8$  и плотность  $2,34 \text{ г/см}^3$ . Черный Ф. получают нагреванием белого при т-ре  $220^\circ \text{C}$  под давлением  $12\,000 \text{ ат}$ . Он внешне похож на графит, у него слоистая структура, кристаллы ромбической системы с периодами решетки  $a = 3,31 \text{ \AA}$ ,  $b = 4,38 \text{ \AA}$  и  $c = 10,5 \text{ \AA}$ ; в элементарной ячейке содержится восемь атомов. Плотность черного Ф.  $2,69 \text{ г/см}^3$ , плотность его аморфной разновидности  $2,25 \text{ г/см}^3$ . Черный Ф. сравнительно хороший проводник: при т-ре  $0^\circ \text{C}$  его электрическое сопротивление  $0,711 \text{ ом} \cdot \text{см}$ . Жидкий Ф. при давлении  $1 \text{ ат}$  кипит при т-ре  $280,5^\circ \text{C}$ ; критические параметры: т-ра  $695^\circ \text{C}$  и давление  $82,2 \text{ ат}$ ; электропроводность (т-ра  $45^\circ \text{C}$ )  $10^{-7} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ; диэлектрическая проницаемость при той же т-ре 3,85. Парообразный Ф. состоит из тетраэдрических молекул  $\text{P}_4$ . Ф. легко соединяется с кислородом, галогенами, серой и мн. металлами, образуя фосфиды ( $\text{Mg}_3\text{P}_2$ ,  $\text{Ca}_3\text{P}_2$  и др.). Основным сырьем для получения Ф. и его соединений служат фосфориты и анатиты. Вначале измельченную руду смешивают с коксом (восстановителем) и кремнеземом  $\text{SiO}_2$ , к-рый связывает в шлак содержащийся в руде кальций. Затем шихту загружают в закрытые электрические руднотермические печи, где при т-ре  $1500^\circ \text{C}$  протекает реакция:  $2\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 6\text{SiO}_2 + 10\text{C} = \text{P}_4 + 6\text{CaSiO}_3 + 10\text{CO}$ . Сконденсированный из предварительно очищенного печного газа Ф. используют для получения термической фосфорной к-ты, частично он является готовой продукцией. При взаимодействии фосфорной к-ты с фосфоритной мукой (с добавлением известняка) получают кормовой монокальцийфосфат, а при взаимодействии ее с аммиаком — диаммонийфосфат. Многоатомный побочный продукт этого процесса, огненножидкий шлак фосфорных печей, перерабатывают в шлаковату,

плакопемзу и др. строительные материалы. При этом образуются также *феррофосфор* и горючий газ (80% СО). Товарная форма желтого Ф. — палочки и пластины. Продолжительным нагреванием желтого Ф. в замкнутом объеме до т-р 280 ÷ 340° С получают более устойчивую при норм. условиях форму — красный фосфор. Основную массу Ф. используют для получения термической фосфорной к-ты — сжиганием его в башнях до фосфорного ангидрида  $P_2O_5$  с последующим охлаждением и *гидратацией* до ортофосфорной к-ты (73 ÷ 75%  $P_2O_5$ ) и термической полифосфатной кислоты (77 ÷ 86%  $P_2O_5$ ). Расширяется произ-во более дешевой экстракционной фосфорной к-ты — важнейшего сырья для произ-ва минер. удобрений. Соединения Ф. служат основой многих моющих средств и детергентов. В металлургии Ф. применяют (в составе феррофосфора) для произ-ва *фосфористых чугунов*; он входит в состав др. сплавов, в частности *фосфористых бронз*. Поверхностная обработка стальных изделий — *фосфатирование* — обеспечивает дешевую и эффективную защиту их от коррозии. Ф. входит в состав многих ипсектицидов и пестицидов, а также в состав наиболее сильно действующих боевых отравляющих веществ (табуна, зарина). См. также *Фосфорсодержащие сплавы*.

Лит.: Некрасов Б. В. Основы общей химии, т. 1. М., 1973; Майзель Ю. А., Земельман В. В., Баркан А. Б. Автоматизация производств фосфора и фосфорсодержащих продуктов. М., 1973; Феррер В. Дж. Фосфор и его соединения, т. 1. Пер. с англ. М., 1962.

В. Е. Листовничий.

**ФОСФОРИСТАЯ БРОНЗА** — бронза, одним из легирующих элементов ко-

горой является *фосфор*. В пром. масштабах применяется с 1875. Различают Ф. б. двойные — марки МФ (медь фосфористая) и многокомпонентные, содержащие, помимо меди и фосфора, в основном олово (табл.). В двойных Ф. б. фосфор с медью образует фосфид  $Cu_3P$  (14,1% Р) с т-рой плавления 707° С, разлагающийся при т-ре 1000° С с выделением газообразного фосфора. Эти бронзы используют как *раскислители* при плавке меди, латуней, бронз, а также в качестве *лигатур* при выплавке многокомпонентных фосфористых бронз. Многокомпонентные Ф. б., в свою очередь, подразделяют на *литейные бронзы* и *деформируемые бронзы*. Фосфор (0,5—1,2%) повышает их *жидкотекучесть* и антифрикционные св-ва. Кроме того, фосфид меди, обладая высокой *твердостью*, *износостойкостью* и хорошей *прирабатываемостью*, создает оптимальные условия при трении. Литейные Ф. б. применяют в основном для изготовления антифрикционных деталей и художественного литья. Деформируемые Ф. б., если в них содержится не более 0,5% Р, отличаются повышенными пределом и модулем упругости, а также пределом усталости, достигающим 25—28 кгс/мм<sup>2</sup> при 100 млн. циклов. Полуфабрикаты из них изготовляют в виде лент, прутков, проволоки и труб. Обработывают деформируемые Ф. б. прессованием, волочением или прокаткой. Применяют в приборостроении, электро- и радиотехнической пром-сти. Ф. б. выплавляют в индукционных низкочастотных, высокочастотных тигельных и

**Химический состав и свойства фосфористых бронз**

Марка бронзы	Содержание элементов, %			$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$\sigma_B$ , кгс/мм <sup>2</sup>	$\delta$ , %	НВ
	Cu	P	Sn				
МФ1	Основз	8,5—10	—	—	—	—	—
МФ2	»	8,5—10	—	—	—	—	—
МФ3	»	7—8,5	—	—	—	—	—
БрОФ6,5-04	»	0,3—0,4	6—7	8,8	70—90	15—30	70—200
БрОФ4-0,25	»	0,25	3,5—4	8,9	34—60	52—8	55—70
БрОФ10-1	»	0,8—1,2	9—11	8,76	21—35	3—10	80—120

электродуговых печах. См. также *Бронза, Оловянистая бронза.*

Лит.: Сучков Д. И. Медь и ее сплавы. М., 1967; Мальцев М. В. Металлография промышленных цветных металлов и сплавов. М., 1970; Смирягин А. П., Смирягина Н. А., Белова А. В. Промышленные цветные металлы и сплавы. М., 1974. В. В. Казарцев.

**ФОСФОРИСТЫЙ ЧУГУН** — чугуи, легированный фосфором. Содержит более 0,3% Р. В Ф. ч. образуется двойная ( $\approx 400$  НВ) и тройная ( $\approx 600$  НВ) фосфидная эвтектика. Чугун отличается повышенной *жидкотекучестью, износостойкостью*, высокими пластическими св-вами. У Ф. ч. с графитом шаровидным — низкая ударная вязкость, незначительно повышенная прочность. Ф. ч. используют для изготовления отливок общего машиностроения со средними прочностными характеристиками, для тонкостенного литья, не подвергающегося большому нагружению, для художественного литья. Из него изготавливают также втулки, подшипники и др. износостойкие изделия, эксплуатируемые в условиях обильной смазки, небольших удельных давлений и малых скоростей, тормозные колодки, поршневые кольца двигателей.

Лит.: Ващенко К. И., Софрони Л. Магнелий чугуи. К., 1960; Гречин В. П. Износостойкие чугуны и сплавы. М., 1961; Справочник по чугуиному литью. М.—Л., 1966. В. Г. Горенко.

**ФОСФОРСОДЕРЖАЩИЕ СПЛАВЫ** — сплавы, в состав которых входит фосфор. Различают Ф. с. литые, спеченные (металлокерамические), а также в виде покрытий (пленок). К литым Ф. с. относятся, напр., *автоматная сталь*, содержащая до 0,15% Р, способствующего повышению стойкости обрабатываемого инструмента и получению лучшего качества обработанной поверхности. Высокой мех. прочностью и износостойкостью характеризуются *нержавеющие стали*, легированные фосфором (до 0,3%). Легирование фосфором *электротехнических сталей* улучшает магн. характеристики и технологические св-ва (штампование после отжига). *Фосфористый чугуи* (до 0,8% Р) отличается высокой *жидкотекучестью*, используется для изготовления центробежнолитых труб, художествен-

ного литья. У некристаллических (аморфных, или стеклообразных) сплавов железо — углерод — фосфор, получаемых быстрым охлаждением тонкого слоя расплава, предел прочности на растяжение 310 кгс/мм<sup>2</sup> при относительном удлинении 0,03%. Характерным Ф. с. на основе меди является сплав системы медь — магний — фосфор (до 1,4% Р), обладающий высокой *электропроводностью* и слабо разупрочняющийся при нагреве. Промышленный сплав меди с фосфором (7%) отличается *сверхпластичностью* в области т-р деформирования (400—600° С). Созданы также Ф. с. на основе меди, содержащие цинк, железо, никель, кобальт, цезий, бор и обладающие повышенными физ.-мех. св-вами. Сплав иридия с фосфором применяют для изготовления прецизионных изделий — призм аналитических весов, кончиков хирургических игл, ювелирных сверл. Сплав на основе циркония с добавкой фосфора (до 0,24%) отличается повышенной *кислотостойкостью*. Многие Ф. с. применяют в качестве *припоев*. Спеченные фосфоросодержащие стали отличаются минимальной *усадкой* при спекании, что позволяет изготавливать из них прецизионные изделия. Спеченные антифрикционные Ф. с. содержат до 2% Р, обладают высокими мех. прочностью, износостойкостью и *прирабатываемостью*, заменяют *железографит, бронзографит и бронзу*. Спеченные фрикционные Ф. с. содержат до 1% Р (напр., в сплаве марки ЖФ-8 содержится 0,8% Р), отличаются сетчатым расположением *фосфидной эвтектики* по границам зерен. Порошок марки ЖФ-1 (до 1% Р) применяют для создания *магнитно-мягких материалов*, изготовления магнитопроводов и др. изделий. Легирование фосфором связки в спеченных твердых сплавах (напр., в сплаве карбид хрома — никель) снижает т-ру их спекания. Ф. с. в виде покрытий наносят хим. или электрохим. методом. Покрытия из двойных или многокомпонентных сплавов М — М' — Р (М — железо, кобальт, никель; М' — марганец, ванадий, хром, молибден, вольфрам, палладий, медь, бор) защищают материал от изнашивания, коррозии, восстанавливают размеры, придают изделиям декоративный вид. Часто



эти Ф. м. получают в аморфном состоянии и переводят термообработкой в кристаллическое, добываясь твердости до  $HV = 1200$ . Пленки из сплавов кобальт — фосфор, никель — фосфор, кобальт — железо — фосфор, кобальт — вольфрам — фосфор ферромагнитны, их применяют для создания элементов памяти в вычислительных машинах.

Лит.: Петрунин И. Е., Лощманов С. Н., Николаев Г. А. Пайка металлов. М., 1973; Lindskog P. The effect of phosphorus additions on the tensile, fatigue, and impact strength of sintered steels based on sponge iron powder and high-purity atomized iron powder. «Powder Metallurgy», 1973, v. 16, № 32.

С. В. Мучник.

**ФОТОГРАФИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ** [от греч. φως(φωτός) — свет и γράφω — пишу] светочувствительные — материалы, которые служат приемниками излучения при фотографическом способе регистрации изображений (излучений). Представляют собой один или несколько светочувствительных слоев, нанесенных на прозрачную или непрозрачную основу. Наибольшее распространение получили Ф. м., светочувствительным элементом которых является галогенид серебра в растворе желатина. Желатин выполняет не только роль связующей среды, но и активно участвует в технологическом процессе синтеза эмульсии. Иногда для технических целей применяют Ф. м., светочувствительными элементами которых служат неорганические элементы или соединения: окись цинка, селен, оксалаты щелочных металлов, соли хрома, железа и др. Осн. принцип классификации Ф. м. — по фотографическим параметрам: светочувствительности, контрафф. контрастности, плотности вуали, разрешающей способности, зернистости, резкости изображения и др. Кроме того, Ф. м. подразделяют в зависимости от цели применения (для профессиональной и любительской кинематографии, аэрофотоматериалы, фототехнические материалы, материалы для науч. исследований), типа основы (напр., пластины) и типа получаемого изображения (негативные, позитивные, обрабатываемые). По характеру воспроизведения регистрируемого изображения Ф. м. бывают черно-белые и цветные многослойные. Черно-белые Ф. м. на прозрачной

основе в зависимости от назначения различают по комплексу основн. характеристик (светочувствительности, макс. коэфф. контрастности, оптической плотности вуали, разрешающей способности), по материалу основы, по формату и т. д. Большинство Ф. м. общего назначения относятся к типу изопанхроматических (панхроматических), т. е. чувствительных ко всей видимой области спектра (до 650—700 нм, но с провалом в области 500—520 нм). Есть также Ф. м. различной спектральной чувствительности: изоортохроматические (чувствительные к излучению до 560—580 нм, без значительного провала в области 500—520 нм) и инфрахроматические с максимумом чувствительности в инфракрасной области. В названии инфрахроматических Ф. м. обычно приводят цифру, указывающую длину волны, соответствующую добавочному максимуму чувствительности материала (напр., «Инфра-760», «Инфра-850»). Цветные многослойные Ф. м. — вид светочувствительных материалов, применяемых в цветной фотографии и кинематографии, дающих изображение с правильным воспроизведением цветов снимаемого объекта. Многослойные Ф. м. состоят, как правило, из трех галогидосеребряных эмульсионных слоев, один из которых чувствителен к сине-фиолетовой, второй — к зелено-желтой и третий — к оранжево-красной части спектра. Каждый слой содержит краскообразующие компоненты (копюляторы), которые обеспечивают последующее образование цветного изображения. Обрабатываемые Ф. м. — материалы, где позитивное цветное изображение получают без печати на том же материале, на котором осуществлялась съемка. Эти материалы позволяют улучшать качество цветопередачи. Однако в процессе обращения можно получать один экземпляр изображения, последующее дублирование приводит к снижению его качества. Фотографический процесс на многослойных Ф. м. не позволяет воспроизводить спектральные цвета. Свойства и характеристика Ф. м. регламентируются ГОСТами 2817—50, 5554—63.

Лит.: Гороховский Ю. Н., Баранова В. П. Свойства черно-белых фотографических пленок. М., 1970; Шашилов Б. А. Теория фотографического процесса. М., 1971.

Г. Л. Буренков, А. М. Малеев.  
**ФОТОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА** [от греч. φῶς (φωτός) — свет и μέτρον — измеряю] — методы анализа, основанные на измерении световых характеристик исследуемых веществ. При анализе сначала измеряют интенсивность поглощения, рассеяния, излучения или пропускания светового потока раствором хим. соединения, в к-рое переведен определяемый компонент, а затем устанавливают содержание компонента, к-рое пропорционально этой интенсивности. К Ф. м. а. относятся нефелометрический и турбидиметрический методы анализа, *фотометрический анализ, спектрофотометрический анализ, люминесцентный анализ, пламенно-фотометрический и атомно-абсорбционный спектральный анализы*. Пламенно-фотометрический и атомно-абсорбционный спектральный анализы нередко относят и к *спектральному анализу*. Нефелометрический и турбидиметрический методы анализа основаны на том, что определяемый компонент переводят в труднорастворимое хим. соединение, содержащееся в растворе в виде взвеси, после чего измеряют интенсивность рассеянного (нефелометрия) или ослабленного (турбидиметрия) этой суспензией светового потока. В процессе анализов изменяется только интенсивность светового потока, а спектральная характеристика его остается практически постоянной. Т. о., в основе нефелометрического и турбидиметрического методов анализа лежит реакция осаждения. Продукт реакции должен быть практически нерастворимым и находиться в виде взвеси (суспензии). Точность нефелометрического анализа в значительной степени зависит от размера частиц взвеси, как следует из формулы Рэлея

$$\frac{I_s}{I_0} = \frac{n_1^2 - n^2}{n^2} \cdot \frac{NV^2}{\lambda^4 r^2} (1 + \cos^2 \beta),$$

где  $I_s$  — интенсивность рассеянного светового потока;  $I_0$  — интенсив-

ность первонаправленного светового потока;  $n_1$  и  $n$  — коэфф. преломления соответственно частиц и среды;  $N$  — количество частиц в данном объеме;  $V$  — объем частицы, рассеивающей свет;  $\beta$  — угол между падающим и рассеянным световыми потоками;  $\lambda$  — длина волны светового потока;  $r$  — расстояние до наблюдателя. В процессе приготовления мутных (как стандартных, так и исследуемых) растворов соблюдают одинаковый порядок их сливания. Другие условия (напр., концентрация реактива, кислотно-основное число, температура) также должны быть идентичными. Однако в стандартном и исследуемом растворах редко образуются частицы одинакового размера. К тому же на рассеяние света большое влияние оказывает форма частиц, что не учитывается формулой Рэлея. Поэтому нефелометрический и турбидиметрический анализы применяют в тех случаях, когда нет возможности использовать достаточно хорошие спектрофотометрические или колориметрические методы, напр., для определения  $\text{SO}_4^{2-}$  и  $\text{Cl}^-$ . Измерение рассеянного света осуществляют с помощью спец. приборов — нефелометров, к-рые по конструкции мало отличаются от фотокolorиметров и фотометров. Обычно при измерении муты неокрашенных соединений применяют зеленый светофильтр.

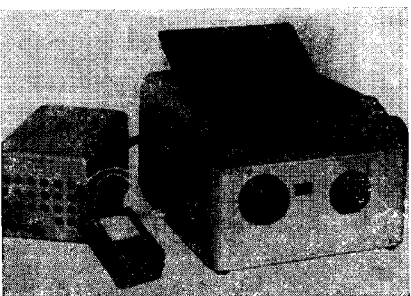
Лит.: Полуэктов Н. С. Методы анализа по фотометрии пламени. М., 1967; Бабко А. К., Филипенко А. Т. Фотометрический анализ. М., 1968; Бабко А. К. и др. 1. Физико-химические методы анализа. М., 1968.

А. Т. Филипенко.

**ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ** — количественный анализ, основанный на переведении определяемого вещества действием реактива в поглощающее свет соединение, содержащееся в растворе, и измерении интенсивности поглощения света с помощью фильтровых фотометров или визуально. В общем случае Ф. а. заключается в переведении определяемого иона в поглощающее свет соединение (или разрушении определяемого ионом такого соединения) и измерении интенсивности поглощения света. В Ф. а. применяют одно- и многолигандные комплексные соединения; внутрикомплексные одно- и многолигандные комплексы; нерас-

творимые соединения и твердые растворы; разнолигандные и разнометалльные комплексные соединения; окрашенные соединения, образующиеся в результате реакций окисления — восстановления; соединения, образующиеся в процессе синтеза органических соединений; соединения, образующиеся в результате каталитических реакций, в которых определяемый ион является катализатором; окрашенные соединения, разрушающиеся некоторыми анионами. К однородно-лигандным соединениям относятся: роданидные и галогенидные комплексы, отличающиеся небольшой устойчивостью, ступенчатой диссоциацией, сравнительно низкими молярными коэфф. поглощения (светопоглощения) и используемые для определения  $\text{Fe}^{3+}$ , кобальта, вольфрама, висмута и др.; аммиакаты, применяемые для определения меди; перекисноводородные комплексы — для определения титана, ванадия, церия,  $\text{UO}_2^{2+}$  и др.; гетерополикомплексы — для определения, напр., фосфора, кремния, мышьяка, ниобия и ванадия. Гетерополикислоты применяют в виде желтых (не восстановленных) или синих (восстановленных) соединений. К внутрикомплексным однородно-лигандным относятся комплексы с фенолами и оксикислотами — для определения  $\text{Fe}^{3+}$ , ниобия, титана и др.; комплексы с красителями типа алizarина — для определения алюминия, редкоземельных элементов, скандия, иттрия, циркония, гафния, титана, фтора (по разрушению окрашенных соединений) и др.; комплексы с органическими реактивами, содержащими аминный

Фильтовый фотометр, используемый в фотометрическом анализе.



азот, — для определения редкоземельных элементов, скандия, иттрия, циркония, гафния, тория и др.; комплексы с органическими реактивами, содержащими нитрозо- и нитрогруппы, — для определения кобальта, калия и др.; комплексы с органическими реактивами, содержащими тионную и тиольную группы, — для определения, напр., серебра, ртути, меди, свинца, висмута, кадмия, цинка, кобальта, никеля и железа. С помощью нерастворимых соединений и твердых растворов определяют магний, свинец и др. Разнолигандные и разнометалльные комплексные соединения, в т. ч. комплексы ацидокислот металлов и кислородсодержащих анионов с органическими основаниями и основными красителями, дают возможность определять бор, титан, ниобий, тантал, железо, молибден, вольфрам, сурьму, индий, таллий, галлий и др. Окрашенные соединения, образующиеся в результате реакций окисления — восстановления, используют для определения марганца, хрома, никеля, мышьяка и др. С помощью соединений, образующихся в процессе синтеза органических соединений, определяют нитраты и нитриты. Соединения, образующиеся в результате каталитических реакций, служат для определения рения, селена, молибдена и др. Окрашенные соединения, разрушающиеся анионами, используют для определения  $\text{F}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  и др. Визуальное измерение поглощения света наз. колориметрическим анализом, измерение фильровым фотометрами (рис.) — фотокolorиметрическим анализом. В процессе колориметрического анализа сравнивают интенсивности и оттенки окраски исследуемого раствора и раствора стандартного (приготовленного аналогично исследуемому, но с известным содержанием определяемого компонента). Для сравнения используют методы шкалы, дублирования (колориметрического титрования), разбавления, измерения в колориметре, а также метод диафрагм (измерения с помощью фотометра). При фотокolorиметрическом анализе,

как и по визуальному методу диафрагм, содержание вещества находят по предварительно построенному калибровочному графику или рассчитывают по величине *оптической плотности* и молярных коэфф. поглощения (светопоглощения) в соответствии с законом Бугера — Ламберта — Бера

$$C_x = \frac{A_x}{\epsilon b} [\text{г-ион/л}],$$

где  $C_x$  — концентрация определяемого вещества;  $A_x$  — оптическая плотность исследуемого раствора;  $\epsilon$  — молярный коэфф. поглощения вещества, предварительно определенный на приборе;  $b$  — толщина измеряемого слоя раствора (толщина кюветы), см. Для фотоколориметрического анализа используют однолучевые (с одним фотоэлементом) и более точные — двухлучевые (с двумя фотоэлементами) фотометры (фотоколориметры). Чувствительность Ф. а. — тысячные и десятитысячные доли процента. Ф. а. применяют для исследования различных материалов.

Лит.: Бабко А. К. [и др.]. Физико-химические методы анализа. М., 1968; Бабко А. К., Пилипенко А. Т. Фотометрический анализ. Общие сведения и аппаратура. М., 1968; Пилипенко А. Т. Органічні реактиви в неорганічному аналізі. К., 1972; Бабко А. К., Пилипенко А. Т. Фотометрический анализ. Методы определения неметаллов. М., 1974; Марченко З. Фотометрическое определение элементов. Истр. с польс. М., 1971. А. Т. Пилипенко.

**ФОТОСИТАЛЛЫ** — *ситаллы*, получаемые фототермохимической обработкой светочувствительного стекла. Используются с 1947. Отличаются вакуумной плотностью, *термостойкостью*, стойкостью к воздействию агрессивных жидкостей, газов, щелочных окислов и радиоактивного излучения. Светочувствительные стекла (литиево-алюмосиликатное и др.), в отличие от обычных силикатных стекол, содержат небольшое количество светочувствительных металлов (золота, серебра или меди) и сенсибилизатора (двуокиси церия): 76%  $\text{SiO}_2$ ; 8—12%  $\text{Li}_2\text{O}$ ; 2—4%  $\text{K}_2\text{O}$ ; 8—12%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 0,02—0,06%  $\text{Ag}$ ; 0,03%  $\text{CeO}_2$ . Так, осн. кристаллическими фазами Ф. марки ФС148-1,

полученного на основе светочувствительного стекла марки С80-1, являются мета- и дисиликат лития, бета-кварц и его *твердые растворы* с бета-эвкриптитом. В этом Ф. кристаллы размером 1 мкм связаны друг с другом остаточной калиево-алюмосиликатной стекловидной фазой. Объемная масса такого Ф. 2,45 г/см<sup>3</sup>, предел прочности на изгиб не менее 2500 кгс/см<sup>2</sup>, коэфф. теплопроводности 1,7 ккал/м·ч·град, коэфф. термического расширения (в области т-р 20—350° С) —  $(135 \pm 4) 10^{-7} \text{ град}^{-1}$ , тангенс угла диэлектрических потерь при частоте 10<sup>6</sup> гц (т-ра 20° С) — не более  $70 \cdot 10^{-4}$ , диэлектрическая проницаемость при частоте 10<sup>6</sup> гц (т-ра 20° С) — не более 7, электрическая прочность 168 ± 20 кВ/мм. Однородное светочувствительное стекло марки С80-1 варят в горшковой печи при т-ре 1450—1480° С в течение 40—48 ч, затем из него отливают блоки, а блоки после длительного *отжига* разрезают на заготовки. Из заготовок шлифованием и полированием получают пластины, к-рые и подвергают фототермохимической обработке. Фототермохимическая обработка заключается в воздействии (через негатив с изображением нужного изделия или шаблон) на плоские пластины коротковолнового (ультрафиолетового, рентгеновского или актинического) излучения, что приводит к образованию в стекле скрытого изображения. Затем это изображение превращают в видимое изображение нагреванием изделия в области т-р размягчения стекла (500—550° С), а облученные и закристаллизованные участки вытравливают насквозь или на некоторую глубину в разбавленной плавиковой к-те. После травления стеклянное изделие подвергают двустороннему облучению и высокотемпературной (800—900° С) обработке для превращения стекла в керамикоподобный тонкокристаллический материал с размерами кристаллов ≤ 1 мкм. Более перспективна и экономическая выгодна варка стекла марки С80-1 в ванной печи, из к-рой вытягивают тонкую стеклянную ленту с огненно-полированной поверхностью, не нуждающейся в дальнейшей мех. обработке. Ф. применяют в электронике, изготавливая из них

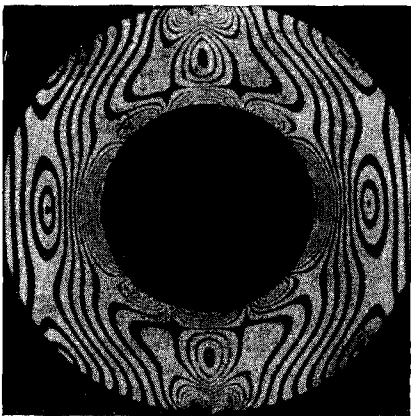
микромодульные платы, тонкие квадратные печатные схем со сквозными отверстиями, крупногабаритные матричные решетки газоразрядных приборов и др. Ф. — один из материалов для произ-ва плат модулей пневмоструйной техники, а также изоляционных пластин (взамен слюды или mica-леса) для крепления эммитеров в фотоэлектронных умножителях (вследствие жесткости Ф. возможно неподвижное закрепление цистонов, устранение вибрации деталей и снижение уровня шумов этих умножителей).

Лит.: Бережной А. И. Светочувствительные стекла и стеклокристаллические материалы типа «пирокерам». М., 1960; Бережной А. И. Ситаллы и фотоситаллы. М., 1966. А. И. Бережной.

**ФОТОУПРУГОСТЬ** — метод исследования напряженного состояния на моделях из оптически чувствительных материалов с применением поляризационного света (поляризационно-оптический метод). Основан на возникновении у большинства прозрачных материалов под действием внешних сил *оптической анизотропии*. Исследования проводят на оптической установке (полярископе), состоящей из источника света (напр., ртутной лампы), поляризатора, анализатора и экрана. Поляризаторами для получения плоскополяризованного света служат поляроиды, спец. призмы из *исландского шпата* или *кальцита*, а также генераторы когерентного оптического излучения (ла-

Зеро). Модели изготавливают из стекла, эпоксидных, феноло-формальдегидных, поликарбонатных смол и др. оптически чувствительных материалов. Поляризованный луч света, попадая в нагруженную модель, разлагается на два луча, плоскости колебаний к-рых совпадают со взаимно перпендикулярными плоскостями гл. напряжений. Распространяясь в модели с различными скоростями, эти лучи получают сдвиг фаз (иначе — разность хода). Согласно осн. закону Ф., разность хода лучей линейно связана с разностью гл. напряжений. Вышедшие из модели два луча, поляризованные на взаимно перпендикулярных плоскостях, не интерферируют, поэтому на их пути ставят второй поляризационный прибор (анализатор), пропускающий колебания света только в одной плоскости, где собранные лучи интерферируют. Обычно плоскости поляризации поляризатора и анализатора располагают под углом  $90^\circ$ . В зависимости от источника света (белого или монохроматического) на экране наблюдают цветные или черно-белые полосы. Одноцветные полосы (изохромы) являются геометрическим местом точек с одинаковой разностью гл. напряжений. При монохроматическом свете на экране чередуются черно-белые полосы, по к-рым определяют разность гл. напряжений (рис.). Кроме изохром, на экране видны черные полосы — изоклины, являющиеся геометрическим местом точек с одинаковым наклоном гл. напряжений. Чтобы разделить напряжения, применяют дополнительные экспериментальные или вычислительные методы (косое просвечивание, измерение поперечных деформаций модели, интегрирование по траекториям гл. напряжений, метод конечных разностей). Ф. часто используют для экспериментальной оценки *концентрации напряжений*, исследования напряженного состояния пространственных моделей (метод «замораживания», метод рассеянного света, применение оптически активных слоев), напряжений в стекле и др. Нанесение фотоупругих покрытий на поверхность непрозрачного изделия и

полосы в кольце, снятом по диаметру сосредоточенными силами (получены методом фотоупругости).



применение отражательных поляризаторов расширяют область применения метода.

Лит.: Напряжения и деформации в деталях и узлах машин. М., 1961; Справочник машиностроителя, т. 3. М., 1962; Александров А. Я., Ахметзянов М. Х. Поляризационно-оптические методы механики деформируемого тела. М., 1973; Фрохт М. М. Фотоупругость, т. 1—2. Пер. с англ. М.—Л., 1948—50; Дюрелли А., Райли У. Введение в фотомеханику. Пер. с англ. М., 1970. Э. С. Уманский.

**ФОТОЭМИССИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ** — материалы, обладающие большой фотоэмиссионной способностью — испусканием (выходом) электронов с их поверхности под действием света. Ф. м. характеризуются (табл., рис.): электронным средством; спектральной fotocувствительностью  $K$  — коэфф. пропорциональности между фотоэмиссионным током

и падающим монохроматическим лучистым потоком; «красной» границей fotocувствительности, определяемой равенством энергии фотона работе выхода  $\Phi$ . м.; длиной волны света, при которой fotocувствительность максимальна ( $\lambda_{\text{макс}}$ ); квантовым выходом, т. е. числом эмиттированных одним квантом света электронов при  $\lambda_{\text{макс}}$  ( $Y_{\text{макс}}$ ); интегральной fotocувствительностью к неразложимому свету лампы накаливания свольфрамовой нитью при цветовой т-ре 2854 К; термоэмиссионным током. Широкое применение в начале 30-х гг. 20 в. нашли кислородно-калиевые и серно-калиевые фотокатоды с fotocувствительностью 2—5 мка/лм. С 1936 получили распространение серебряно-кислородно-цезиевые фотокатоды, чувствительные к инфракрасному свету. Их изготавливают окислением серебряных подложек с помощью электр. разряда в кислороде,

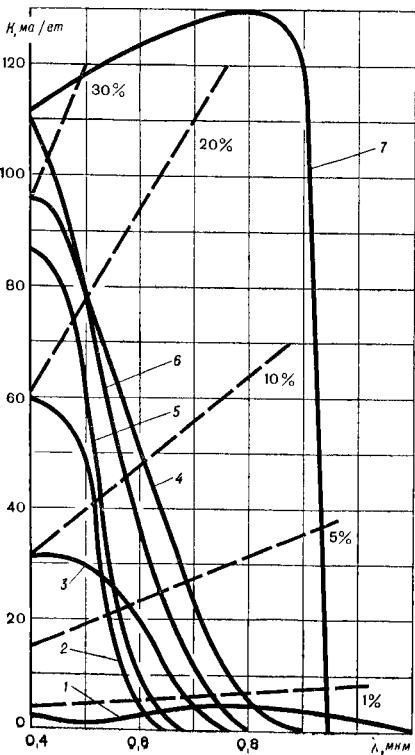
# Свойства фотоэмиссионных материалов

Материал	Электронное средство, эв	«Красная» граница fotocувствительности, мкм	$\lambda_{\text{макс}}$ , мкм	$Y_{\text{макс}}$ , электрон/фотон	Интегральная fotocувствительность, мка/лм	Термоэмиссионный ток, а/см <sup>2</sup>
Ag—O—Cs	—	1,2—1,5	0,8—0,85	0,005—0,01	20—60	10—11—10—13
Bi—Ag—O—Cs	—	0,75—0,8	0,45—0,5	~0,1	40—115	10—13—10—14
Cs <sub>3</sub> Sb, Cs <sub>2</sub> Sb, на MnO. Cs <sub>2</sub> Sb (O)	<0,45	0,58—0,75	0,4—0,48	0,2—0,25	60—170	10—14—10—15
Na <sub>2</sub> K Sb	<1	0,6—0,67	0,37	0,25—0,3	30—60	10—16
(Cs) Na <sub>2</sub> K Sb	<0,55	0,87—0,9	0,4—0,44	0,35—0,4	200—450	10—15—10—16
K <sub>2</sub> Cs Sb	<1,1	~0,66	~0,4	~0,3	~100	<10—17
K <sub>2</sub> Cs Sb (O)	<1,1	~0,78	~0,4	~0,35	~130	~10—16
Монокристаллы GaAs с ОЭС	<0	~0,92	0,34—0,36	~0,5	~2000	~10—16
Монокристаллы InP с ОЭС	<0	~1,0	—	—	~450	—
Монокристаллы InAsP с ОЭС	<0	~1,2	—	—	~1100	—
Эпитаксиальная пленка GaAs с ОЭС	<0	~0,92	—	—	~1000	10—16
Si — автофотокатод	~4	2,5	0,85—0,9	0,2—0,3	—	10—17
Ge — автофотокатод	~4,2	3,2	0,14—0,15	~5	—	10—9—10—11
GaAs — автофотокатод	~4,1	2,4	~0,9	0,2—0,3	—	<10—15
Na <sub>3</sub> Sb	~2,44	0,33—0,35	0,28	0,05—0,08	—	—
Cs <sub>2</sub> Te	0,1—0,2	~0,35	—	~0,1	—	—
CsI	0,1	~0,19	—	>0,1	—	—

Примечания: 1. Значения термоэмиссионного тока для автофотокатодов кремния, германия и арсенида галлия получены при т-ре 77 К, остальные — при комнатной т-ре. 2. ОЭС — отрицательное электронное средство.

затем прогревом в парах цезия при  $t$ -ре 150—200° С. Для фотометрии применяют висмута-серебряно-цезиевые фотокатоды, спектральная характеристика которых приближается к спектральной характеристике глаза. Используются сурьмяно-цезиевые фотокатоды, высокочувствительные в видимой и ультрафиолетовой областях спектра. Технология их получения заключается в обработке нанесенной на подложку пленки сурьмы в парах цезия при  $t$ -ре 140—180° С; при этом происходит образование сурьмянистого цезия  $Cs_3Sb$ , который для повышения чувствительности подвергают дозированному воздействию кислорода. Еще более чувствительны многощелочные Ф. м.

Зависимость спектральной фоточувствительности фотоэмиссионных материалов от длины волны света: 1 —  $Ag-O-Cs$ ; 2 —  $Cs_3Sb$  на  $MnO$ ; 3 —  $Bi-Ag-O-Cs$ ; 4 —  $(Cs)Na_2KSb$ ; 5 —  $K_2CsSb$ ; 6 —  $K_2CsSb(O)$ ; 7 —  $GaAs$  с отрицательным электронным средством (пунктирные линии — квантовый выход).



Обработка в определенных режимах пленки сурьмы в парах калия и натрия приводит к получению соединений  $Na_2KSb$ . Добавление к нему небольшого количества цезия обуславливает получение более чувствительного материала для фотокатодов  $(Cs)Na_2KSb$ . Многощелочные Ф. м., как и сурьмянистый цезий, являются дырочными полупроводниками, фотокатоды из которых обладают малыми значениями термоэмиссионного тока. Получили распространение фотокатоды с отрицательным электронным средством — полупроводники с большой дырочной проводимостью, у которых под влиянием активных адсорбированных пленок (обычно цезия или комбинации цезия с кислородом) происходит в пределах приповерхностного слоя (порядка длины пробега электрона) такой изгиб энергетических зон, что уровень вакуума оказывается ниже зоны проводимости в глубине кристалла. По отношению к глубинным электронам электронное средство становится отрицательным. Поэтому электронам, возбужденным светом в зону проводимости, для выхода в вакуум не нужна дополнительная энергия. Такие Ф. м. очень чувствительны, а их порог фотоэмиссии определяется шириной запрещенной зоны. Ф. м. такого типа применяют на основе монокристаллов соединений  $GaAs$ ,  $InP$ ,  $GaP$  и их твердых растворов  $GaAs_xSb_{1-x}$ ,  $InAs_{1-x}P_x$ ,  $In_xGa_{1-x}As$ , а также кремния. Использование твердых растворов дает возможность получать фотокатоды с чувствительностью в инфракрасной области спектра, превышающей чувствительность серебряно-кислородно-цезиевого фотокатода. Ф. м., чувствительные только в ультрафиолетовой области спектра и нечувствительные в видимой (т. н. «слепые» фотокатоды), представляют особый интерес в связи с космическими исследованиями. Для средней ультрафиолетовой области применяют сурьмянистый натрий  $Na_3Sb$ ; высоким квантовым выходом фотоэмиссии в области 0,2—0,35 мкм обладают теллуристые цезий и рубидий —  $Cs_2Te$  и  $Rb_2Te$ . Процесс их получения в

основном аналогичен процессу приготовления сурьмянистого цезия. Для далекой ультрафиолетовой области ( $\lambda < 0,19 \text{ мкм}$ ) используют такой обладающий достаточно высокой фоточувствительностью Ф. м., как CsI. Большой фоточувствительностью, простирающейся в инфракрасную область спектра, характеризуются полевые фотокатоды (автофотокатоды) из кремния, германия и арсенида галлия с порогамы собственной и примесной фотоэлектронной эмиссии, определяемыми соответственно шириной запрещенной зоны и минимальной глубиной залегания примесных уровней. При работе их охлаждают до  $-77^\circ\text{К}$ . Наличие Ф. м. обусловило развитие прикладной фотоэлектроники, средства которой используют в системах передачи информации, контроля и автоматике.

Лит.: Павлов А. В., Черников А. И. Приемники излучения автоматических оптико-электронных приборов. М., 1972; Соммер А. Фотоэмиссионные материалы. Пер. с англ. М., 1973; Берковский А. Г., Гаванин В. А., Зайдель И. Н. Вакуумные фотоэлектронные приборы. М., 1976. Г. А. Катрич.

## ФРАКТОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

(от лат. *fractus* — изломанный и греч. *γράφω* — пишу) — анализ структуры мест *излома металла* и металлического сплава. Используется с начала 19 в. Осуществляется визуальным осмотром излома, исследованием его с помощью лупы или микроскопа, а также фотографированием его поверхности. Излом металла классифицируют как кристаллический или как аморфный (волокнистый, скрытокристаллический), если размер зерен (кристаллов) соответственно различим или неразличим невооруженным глазом. Кристаллический излом характерен для хрупкого металла, волокнистый — преим. для вязкого. Изучая в процессе анализа кристаллический участок, определяют его линейные размеры, уступчатость, геометрию периметра (прямолинейные, криволинейные или смешанные границы), смещения, сдвиги на поверхности, нарушения сплошности (*трещины*, расщелины, расколы). Различают *кристаллическую структуру* участка пакетную (с расположением блоков в виде пак-

тов), иглообразную (в виде игл) и елочно-дендритную, или скелетную (блоки ориентированы по типу *дендритов*). В одном и том же изломе могут быть структуры нескольких типов, что связано с полухрупким разрушением. Пакетная структура металла характеризует вязкое разрушение (см. *Вязкость разрушения*), иглообразная и елочно-дендритная — хрупкое. Используя данные Ф. а., изменяют способы выплавки и обработки металла (сплава), получают металл с заданными св-вами и нужного качества. К Ф. а. относится и электронно-фрактографический анализ, по к-рому с поверхности излома снимают отпечаток (реплику), рассматривая его в электронный микроскоп (см. *Электронномикроскопический анализ*). В результате наблюдения получают данные о том, как развивается микромеханизм разрушения металлов (сплавов) под действием различных напряжений в зависимости от природы металла, его обработки и условий эксплуатации. Электронный микроскоп дает возможность наблюдать: чашечный излом, характеризующийся углублениями («чашками»), на дне которых нередко видны частички неметаллических или др. включений (этот излом относится к вязкому разрушению и связан с микропластической деформацией зерен и наличием включений); волокнистый излом среза, характеризующийся наличием удлиненных чашек (образуется под влиянием сдвигов в тонком слое металла); сколы (или «речной узор») — систему ступеней (перемычек), смыкающихся в одну общую ступень, часто с наличием «гребешков», или «язычков» (этот излом относится к хрупкому разрушению и возникает вследствие развития сколов зерен и вырывов части микрзерна). Кроме того, с помощью электронного микроскопа наблюдают межзеренный излом, возникающий по *границам зерен* или вблизи их между зернами (связан в основном с наличием на границах неметаллических или других выделений, а также продуктов превращения в приграничных зонах), и расщепление по плоскостям скольжения — промежуточный вид излома между сколом (т. е. хрупким разрушением) и вязким разрушением. Для электронно-фрактографического



анализа все шире применяю растро-  
вый (сканирующий) электронный  
микроскоп, дающий высокое качество  
изображения. К тому же отпадает  
необходимость в приготовлении реп-  
лик исследуемых изломов. Ф. а., как  
один из методов металловедения,  
имеет большое научное и практиче-  
ское значение. Так, с его помощью  
наиболее надежно оценивают склон-  
ность стали к хрупкости после *от-*  
*пуска, перегрев металла*, устанавли-  
вают и объясняют развитие усталост-  
ных трещин, исследуют распределе-  
ние инородных тел, неметаллических  
и др. включений.

Лит.: Браун М. П. Природа излома  
перегретой стали. К., 1954; Браун М. П.  
[и др.]. Фрактография, прокаливаемость  
и свойства сплавов. К., 1966; Крюс-  
сар Ш. [и др.]. Сравнение вязкого и ус-  
талостного разрушения. В кн.: Атомный  
механизм разрушения. Пер. с англ. М.,  
1963.

М. П. Браун.  
**ФРАКЦИОННЫЙ СОСТАВ** (от лат.  
fractio — разламывание) — относи-  
тельное содержание в порошкообраз-  
ном материале частиц различных  
классов (фракций). Выражается про-  
центным содержанием частиц каждой  
из фракций. См. также *Грануломет-*  
*рический состав*.

**ФРАНКЛИНИТ** [от назв. местно-  
сти Франклин (Franklin) в США],  
 $ZnFe_2O_4$  — минерал класса *окислов*.  
Разности: *феррофранкли-*  
*нит* (франклинит железистый) и  
*франклинит марганцо-*  
*вистый*. Хим. состав (%):  $ZnO$  —  
35,22;  $Fe_2O_3$  — 64,78. Примеси: двух-  
и трехвалентный марганец, кальций  
и двухвалентное железо. Структура  
координационная, сингония куби-  
ческая. Встречается обычно в виде  
зернистых масс, иногда — в виде  
октаэдрических или додекаэдриче-  
ских кристаллов с закругленными  
гранями. Двойники по (111). Отдель-  
ность октаэдрическая, плохо выра-  
женная. *Плотность* 5,07—5,22 г/см<sup>3</sup>.  
*Твердость* 5,5—6,5. Цвет железно-  
черный, реже — красный, черта крас-  
новато-коричневая до черной. В от-  
раженном свете белый, внутренние  
рефлексы темно-красные (см. *Цвет*  
*минералов*). Блеск металлический до  
полуметаллического (см. *Блеск*  
*минералов*). Излом раковистый до не-  
ровного (см. *Излом минералов*). Не-  
прозрачный, за исключением очень  
тонких осколков; показатель прелом-  
ления  $n = 2,36$ . Отличается магн.

св-вами. *Кюри точка* 61 К. В природе  
встречается редко, являясь составной  
частью цинковых руд. Ф. получают  
спеканием свежесажженных гидро-  
окислов железа и цинка при  $t$ -ре  
1100° С, а также сплавлением окис-  
лов  $Fe_2O_3$ ,  $ZnO$  и  $MnO$  при наличии  
окиси  $B_2O_3$ . Используют в произ-ве  
*керамических материалов* и *огнеупор-*  
*ных материалов* в качестве особо-  
прочных красителей, как составную  
часть полупроводящих *глазурей* и как  
добавку, улучшающую магн. св-ва  
*ферромагнитных материалов*. См.  
также *Шпинели*.

Лит.: Будников П. П. [и др.]. Тех-  
нология керамики и огнеупоров. М., 1962;  
Минералы. Справочник, т. 2, в. 3. М., 1967;  
Винчелл А. Н., Винчелл Г.  
Оптические свойства искусственных ми-  
нералов. Пер. с англ. М., 1967.

З. А. Зайцева.

**ФРАНЦИЙ** (Francium; от назв.  
Франции), Fr — радиоактивный хим.  
элемент I группы *периодической си-*  
*стемы элементов*; ат. н. 87. Стабиль-  
ных изотопов не имеет. Получены  
18 радиоактивных изотопов с массо-  
выми числами от 204 до 224 и перио-  
дами полураспада от  $5 \cdot 10^{-3}$  сек  
( $^{213}\text{Fr}$ ) до 23 мин ( $^{213}\text{Fr}$ ). Существова-  
ние Ф. и некоторые его св-ва предска-  
зал (1870) рус. ученый Д. И. Менде-  
леев, назвав неизвестный в то время  
элемент экацезием. Открыт экацезий  
в 1939 франц. исследовательницей  
М. Перей при изучении радиоактив-  
ного распада актиния и назван «ак-  
тинием К». В 1949 «актиний К» пере-  
именован во франций. В природе  
встречаются изотопы  $^{223}\text{Fr}$  и  $^{221}\text{Fr}$ , из  
них изотоп  $^{223}\text{Fr}$  — как продукт ра-  
диоактивного распада актиния  $^{227}\text{Ac}$ .  
В 1 т природного урана содержится  
0,2 мг  $^{227}\text{Ac}$  и  $3,8 \cdot 10^{-10}$  г  $^{223}\text{Fr}$ . Ф. —  
самый тяжелый элемент среди метал-  
лов щелочной группы. Атомный ра-  
диус 2,83 Å. Ионный радиус  $\text{Fr}^+$   
равен 1,80 Å. *Плотность* ( $t$ -ра 20° С)  
2,44 г/см<sup>3</sup>;  $t_{\text{пл}}$  20° С;  $t_{\text{кип}}$  630° С; *теп-*  
*лоемкость* 0,0338 кал/г·град; *элект-*  
*рическое сопротивление* ( $t$ -ра 18° С)  
 $45 \cdot 10^{-6}$  ом·см. По хим. св-вам Ф. —  
полный аналог *рубидия* и *цезия*. Гид-  
роокись, фторид, хлорид, нитрат,  
сульфат, сульфид, карбонат, ацетат  
и оксалат Ф. хорошо растворяются в

воде; перхлорат, пикрат, йодат, хлороплатинат, хлоровисмутат, хлорантимонат, хлоростаннат и кобальтинитрит Ф., а также двойная соль  $\text{Fr}_2\text{Bi}_2\text{I}_9$  и соли Ф. с гетерополикислотами плохо растворимы в воде. Ф. выделяют разными методами из продуктов распада  $^{227}\text{Ac}$ , из урановой смоляной руды, из продуктов облучения тория и урана быстрыми протонами, а также из продуктов облучения золота ионами  $^{22}\text{Ne}$ . При выделении Ф. из продуктов распада  $^{227}\text{Ac}$  водный раствор хлорида актиния кипятят с избытком углекислого натрия, осадок отфильтровывают, в фильтрат добавляют соляную к-ту и снова кипятят для разрушения карбонат-ионов. Затем добавляют небольшие количества хлорида лантана и бария, хромата калия и гидроокиси аммония. После этого осадок хроматов отфильтровывают, а фильтрат, содержащий  $^{223}\text{Fr}$ , концентрируют унариванием. Для выделения Ф. из растворов, содержащих, кроме солей Ф., др. соединений, используют ионообменные смолы, методы электрофореза, хроматографии и др. С помощью Ф. определяют наличие актиния в природных объектах. Изотоп  $^{223}\text{Fr}$  находит применение в биологических исследованиях.

Лит.: Лаврухина А. К., Поздников А. А. Аналитическая химия технеция, прометия, астатина и франция. М., 1966; Некрасов В. В. Основы общей химии, т. 2. М., 1973; Хайд И. Радиохимия франция и тория. Пер. с англ. М., 1961; Реме Г. Курс неорганической химии, т. 1—2. Пер. с нем. М., 1972—74.

П. П. Пугачевич.

**ФРИКЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ** [от лат. frictio (frictionis) — трение] —

основано на их высоких значениях коэффициента трения и повышенной износостойкости. Ф. м. предназначены обеспечить в короткое время в фрикционном узле превращение большого количества энергии в тепло, сохранив при этом работоспособность Ф. м. для дальнейших многократных циклов торможения (буксования) без существенного повреждения фрикционного слоя и материала контртела. Ф. м. обладают высокой фрикционной *теплостойкостью* (св-вом сохранять стабильный коэфф. трения и величину износа в интервале рабочих т-р), сопротивлением *схватыванию* и истиранию, быстрой *прирабатываемостью*, сопротивлением тепловой усталости, достаточной мех. прочностью, коррозионной стойкостью, плавностью и бесшумностью зацепления и скольжения. Разработаны Ф. м. для легких (т-ра  $250^\circ\text{C}$ ), средних (т-ра  $600^\circ\text{C}$ ), тяжелых и сверхтяжелых (т-ра  $1000^\circ\text{C}$ ) условий эксплуатации. В зависимости от конструкции тормозного или передаточного устройства Ф. м. предназначаются для эксплуатации в масле или «всухую». При эксплуатации в масле т-ра на рабочих поверхностях не превышает  $100\text{--}150^\circ\text{C}$ . В этом случае основными требованиями к Ф. м. являются высокие допустимые давления и износостойкость при достаточно высоких значениях коэфф. трения. Для легких условий эксплуатации в качестве Ф. м. служат стали, чугуны и бронзы. Фрикционные металлические пары (сталь — сталь, чугун — сталь, бронза — сталь) еще находят применение, однако они характеризуются нестаб. коэфф. трения, резко изменяющимся с изменением т-ры

Таблица 1. Химический состав асбофрикционных материалов

Марка материала	Асбест, %	Синтетический каучук, %	Окись цинка, %	Сурик железный, %	Сера, %	Ускорители, %	Смолы, %	Графит, %	Латуная стружка, %	Регенерат, %	Свинцовый глет, %
6КХ-1	45	15	10	26	3,0	1,0	—	—	—	—	—
7КФ-31	50	13	—	—	3,0	1,5	8,5	4	13	7	—
6КФ-32	41	18	10	20	3,6	0,4	—	—	—	—	7
6КВ-10	25	20	30	20	4,0	1,0	—	—	—	—	—

и скорости трения, склоны к схвату ванию трущихся поверхностей при повышенных т-рах. Для средненагруженных условий эксплуатации применяют асбофрикционные материалы и спеченные материалы на бронзовой основе. В асбофрикционных материалах наполнителями служат порошок асбеста, окись цинка и др. вещества, связкой — каучук, формальдегидные и феноло-формальдегидные смолы (табл. 1, 2). Эти материалы отличаются высоким и стабильным коэфф. трения (0,36—0,45). Однако в тяжелых условиях эксплуатации при разогреве рабочих поверхностей

Таблица 2. Свойства асбофрикционных материалов

Марка материала	$\tau_{\text{ср}}$ , кгс/мм <sup>2</sup>	$\lambda$ , ккал/м.ч.·град	$\sigma$ , ккал/кг·град	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	Водопоглощение за 24 ч, %	НВ
7КФ-31	—	0,480	0,269	1,79	—	20
6КХ-1	5,2	0,315	—	2,10	—	25
5КВ-10	—	0,465	0,188	2,72	—	1
ФК-244	4,8	0,52	0,23	1,80	1,0	1
ФК-16Л	3,0	0,55	0,20	2,20	1,0	—

до высоких т-р органические связи обугливаются, что приводит к потере стабильности фрикционных свойств и быстрому износу фрикционных дисков. Более высокими фрикционными свойствами обладают спеченные Ф. м., изготовленные методами порошковой металлургии. Их применяют для средних, тяжелых и сверхтяжелых условий эксплуатации. Эти материалы являются многокомпонентными псевдосплавами, содержащими металлические и неметаллические составляющие — компоненты, образующие основу материала («связующие»), и компоненты, способствующие формированию определенных физ.-мех. свойств. Компоненты, образующие основу материала, как правило, являются чистыми металлами или сплавами металлов — меди, олова, цинка, железа, никеля. Компоненты, регулирующие величину адгезионных связей, уменьшают либо устраняют схватывание и заедание, способствуют плавности трения и уменьшению износа поверхностей. Поэтому их часто наз. противозадирными и твердыми (сухими) смазками, либо фрикционными стабилизаторами.

Таблица 3. Свойства фрикционных материалов на железной основе

Марка материала	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$\sigma_B$ , кгс/мм <sup>2</sup>	$\sigma_{\text{сж}}$ , кгс/мм <sup>2</sup>	$\tau_{\text{ср}}$ , кгс/мм <sup>2</sup>	НВ	$\lambda$ , ккал/см·сек·град
ФМК-8	6,0	9—10	45—50	7—9	60—90	0,09
ФМК-11	6,0	5—7	30—35	8—10	80—100	0,11—0,046
МКВ-50А	5,0	3—4	15—21	6,7—8,5	80—100	0,065—0,045
СМК-80	5,7	—	20—25	6,5—8,0	80—100	0,07—0,05

Продолжение табл. 3

Марка материала	$\alpha \cdot 10^6$ (при т-ре 20—900° С), град <sup>-1</sup>	$\sigma$ (при т-ре 100—800° С), кал/г·град	Кoeffициент трения	Стабильность коэфффициента трения $M_{\text{ср}}/M_{\text{макс}}$	Износ за одно торможение, мм	
					Фрикционный материал	Контроль — чугун марки 4НМХ
ФМК-8	—	—	0,21—0,22	0,54—0,55	5—8	1—2
ФМК-11	—	—	0,27	0,90	16,0	2,0
МКВ-50А	12,67	0,12—0,20	0,37	0,90	6,0	5,5
СМК-80	—	—	0,39	0,73	1,25	4,0

Примечание: Условия испытания — скорость торможения 20 м/сек, мощность торможения 250 кгм/см<sup>2</sup>·сек.

К числу таких компонентов относятся графит, сульфиды (молибдена, меди, цинка, бария, железа и т. п.), нитрид бора и чистые металлы с низкой  $t$ -рой плавления (свинец, олово, висмут, сурьма и т. п.). Компоноенты, регулирующие величину мех. взаимодействий, часто наз. фрикционными добавками, назначение которых — компенсировать влияние твердых смазок и без ущерба для поверхности трения повышать сопротивление скольжению. К ним относятся, как правило, неметаллические компоненты — *окислы* (кремния, алюминия и хрома), *карбиды* (кремния и бора), сложные соединения минералогического происхождения (*асбест*, *муллит*, *кванит*, *воластонит*) и т. п. Технология изготовления спеченных Ф. м. заключается в следующем: дозируют исходную порошковую шихту, перемешивают ее в спец. смесителях барабанного или шнекового типа, напрессовывают слой смеси на стальной несущий каркас (стальной диск или штампованную чашечку), после чего спекают фрикционный слой с одновременным припеканием его к стальному каркасу под давлением (для материалов на бронзовой и железной основах соответственно 8—12 и 12—20 кгс/см<sup>2</sup>) в газовой восстановительной среде (водороде, диссоциированном аммиаке и др.) при  $t$ -рах: для материалов на бронзовой основе — 700—850° С, на железной — 1050—1100° С. Основ. типами спеченных Ф. м. являются материалы на железной и медной (бронзовой) основах, у которых основным металлич. компонентом, связующим и придающим материалу конструкционную прочность, являются соответств. железо и медь. Ф. м. на железной основе (табл. 3 с. 677) обычно применяют для тяжелых и самых тяжелых условий эксплуатации и, как правило, в условиях сухого трения. Примерный состав таких материалов (в %): железо — 48 ÷ 64, медь — 10 ÷ 30, остальное — графит, кремнезем и асбест (структура — рис. 1). Материалы на медной основе предназначены для эксплуатации в более легких условиях с жидкой смазкой и с меньшими нагрузками. Примерный состав материалов на медной

основе, применяемых в условиях сухого трения (в %): основа — медь; олово — 6 ÷ 10; свинец — до 10; железо — до 5; графит — 1 ÷ 8; цинк — до 7; кремний — до 2, вместо кремния иногда вводят кремнезем (до 4,5%) (структура — рис. 2). Коэфф. трения у этих материалов достигает 0,30—0,38. Ф. м. применяют для изготовления дисков тормозных устройств, муфт сцепления, фрикционных передач, предохранительных муфт и др. устройств, в которых используется сила трения. Они находят применение в тракторах, автомобилях, металлорежущих станках, кузнечно-прессовом оборудовании и др. См. также *Ретинакс*.

Лит.: Введенский В. В., Барина А. К. Исследование фрикционных свойств низкоуглеродистых сплавов на железной основе. В кн.: Повышение эффективности тормозных устройств. Свойства фрикционных материалов. М., 1959; Мигунов В. П. Фрикционные металлокерамические материалы для тормозов. К., 1970; Федорченко И. М. [и др.]. Спеченные фрикционные материалы для тормозных и передаточных устройств. «Вестник машиностроения», 1974, № 12.

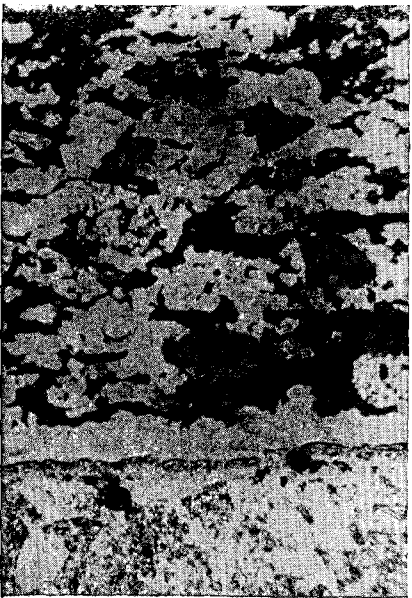
И. М. Федорченко.

Рис. 1. Структура фрикционного материала на железной основе (верх — фрикционный материал, низ — несущий стальной каркас),  $\times 150$ .



**ФТОР** (Fluorium; от греч. *φθόρος* — гибель, разрушение), F — хим. элемент VII группы *периодической системы элементов*; ат. н. 9, ат. м. 18,9984. Зеленовато-желтый газ с резким запахом. В соединениях проявляет степень окисления — 1. Природный Ф. состоит из стабильного изотопа  $^{19}\text{F}$ . Известно пять радиоактивных изотопов Ф. с массовыми числами от 17 до 22, из них наиболее долгоживущий — изотоп  $^{18}\text{F}$  с периодом полураспада 109,7 мин (позитронное излучение, электронный захват). Впервые Ф. выделил (1886) франц. химик А. Муассан электролизом раствора  $\text{KF}$  в жидком безводном фтористом водороде. Содержание Ф. в земной коре  $8,0 \cdot 10^{-2}\%$ . Встречается гл. обр. в виде флюорита, криолита и фтор-апатита. Основные физ. константы элементарного Ф.:  $t_{\text{пл}} - 218^\circ \text{C}$ ;  $t_{\text{кип}} - 187,99^\circ \text{C}$ ; плотность жидкого Ф. (при т-ре кипения)  $1,108 \text{ г/см}^3$ ; теплота плавления  $0,37 \text{ ккал/моль}$ ; теплота испарения (при т-ре кипения)  $1,57 \text{ ккал/моль}$ . Ф. — самый активный неметалл. Образует соединения со всеми хим. элементами (за исключе-

Рис. 2. Структура фрикционного материала на медной основе (верх — фрикционный материал, низ — несущий стальной каркас),  $\times 150$ .



нием первых элементов группы инертных газов), образуя *фториды*, к-рые подразделяются на летучие (фториды неметаллов и нек-рых металлов IV—VIII групп периодической системы элементов, а также первых членов семейства актиноидов) и нелетучие (фториды металлов). Практически не взаимодействует (если нет влаги) с медью, цинком, алюминием, железом и никелем, поскольку на их поверхности образуется защитная пленка фторидов. Эти металлы могут быть использованы в качестве фтороустойчивых материалов. Из летучих фторидов важнейший — фтористый водород  $\text{HF}$ , образующийся при взаимодействии сильных минеральных к-т (напр., серной к-ты) с нелетучими фторидами (напр., плавиковым шпатом);  $t_{\text{пл}} - 83,1^\circ \text{C}$ ;  $t_{\text{кип}} 19,54^\circ \text{C}$ . Св-ва жидкого фтористого водорода при т-ре  $0^\circ \text{C}$ : плотность  $1,0020 \text{ г/см}^3$ ; вязкость  $0,00256 \text{ пз}$ ; диэлектрическая проницаемость 83,6. Подобно воде, жидкий фтористый водород сильно ассоциирован; служит средой для проведения мн. лабораторных и пром. синтезов. Газообразный фтористый водород хорошо растворяется в воде, образуя плавиковую кислоту, к-рая, будучи к-той средней силы, взаимодействует, однако, с двуокисью кремния и силкатами (образуя летучий  $\text{SiF}_4$ ). Элементарный Ф. разлагает воду с выделением атомарного кислорода. При этом образуется также фтористый кислород  $\text{OF}_2$  — газ, отличающийся сильными окислительными св-вами. Ф. соединяется со всеми галогенами, образуя относящиеся к классу межгалогенных соединений фториды галогенов  $\text{ClF}$ ,  $\text{ClF}_3$ ,  $\text{ClF}_5$ ,  $\text{BrF}$ ,  $\text{BrF}_3$ ,  $\text{BrF}_5$ ,  $\text{IF}_5$  и  $\text{IF}_7$ . Получены также фториды инертных газов: ксенона —  $\text{XeF}_2$ ,  $\text{XeF}_4$ ,  $\text{XeF}_6$  и криптона —  $\text{KrF}_2$ . При непосредственном взаимодействии Ф. с металлами почти всегда образуются фториды высших для данного металла степеней окисления. Фториды получают также реакцией металлов с безводным фтористым водородом либо плавиковой к-той, а также обменной реакцией солей металлов с фторидами в расплавах. В соответствии с большим значением энергии кристаллической ре-

шетки фториды металлов I—III групп периодической системы, а также многие фториды металлов побочных подгрупп IV—VIII групп характеризуются высокой температурой плавления. Обладая значительной величиной напряженности создаваемого им электростатического поля, ион  $F^-$  является активным лигандом в реакциях комплексообразования. С ионами металлов образует многочисленные и разнообразные комплексные

соединения типа  $M_1^{z_1+} [M_2^{z_2+} F_{z_1+z_2}]$ . Из них важнейшее применение находит соединение  $Na_3AlF_6$ , составляющее основу электролита для выделения алюминия. Кислоты, отвечающие этим комплексным солям, как правило, весьма сильные; большинство из них гидролизуются в водных растворах слабо и медленно. Получают Ф. электролизом расплавов гидрофторида калия  $KHF_2$  или растворов фторидов щелочных металлов в жидком фтористом водороде. Он образуется также при термическом распаде некоторых высших фторидов (напр.,  $SbF_5$ ). Ф. очень ядовит. Применение в технике находят фторорганические соединения, характеризующиеся большей частью высокой термической и хим. стойкостью. Их

применяют также в качестве смазок и рабочих тел в холодильных установках. Плавиловую к-ту используют при обработке некоторых неорганических силикатных материалов (обработке поверхности, полировании и травлении стекол, просветлении оптики и др.).

Лит.: Рысс И. Г. Химия фтора и его неорганических соединений. М., 1956; Филалков Я. А. Межгалогидные соединения. К., 1958; Некрасов Б. В. Основы общей химии, т. 1—2. М., 1973; Фтор и его соединения, т. 1—2. Пер. с англ. М., 1953—56. Ю. Я. Филалков.

**ФТОРИДЫ** — соединения фтора с др. элементами. Высокая активность фтора позволяет получать соединения даже с инертными газами. Во Ф. элементы способны проявлять высшие валентности, образование субфторидов малохарактерно. Среди простых галогенидов Ф. наиболее тугоплавки и термически устойчивы. Их расплавы высокоагрессивны, растворяют окислы и др. вещества. Ф. используют для выращивания монокристаллов тугоплавких веществ, в электролитическом производстве алюминия и др. активных металлов, в оптике (Ф. кальция, Ф. лития), в качестве теплоносителей и рабочих веществ в атомной энергетике, как флюсы для сварки тугоплавких металлов. Межгалогидные соединения фтора с хлором — окислители ракетных топлив.

С. А. Кириллов, В. Д. Присяжний.

# Х

**ХАЛЦЕДОН** (греч. χαλκηδών),  $SiO_2$  — минерал класса силикатов. Волокнистая скрытокристаллическая разновидность кварца. Вследствие тонкой дисперсности загрязняется посторонними примесями, образуя много разновидностей. Наиболее известные из них: сапфирин — синеватый; карнеол, или сердолик, — бледно-розовый до красного; сардер, или сардион, — бурый с красноватым просвечиванием; плазма — изумрудно-зеленый;

празем — луковично-зеленый; хризопраз — яблочно-зеленый; восковой Х. — светло-желтый; кахчолонг — белый Х., являющийся переходной формой от опала к Х.; гелиотроп — зеленый Х. с ярко-красными пятнами; моккаштин — белый или серый Х. с дендритовидными выделениями окислов железа или марганца. Полосчатая разновидность, сложенная тончайшими концентрически-зональными или плоскопараллельными слоями Х.,

агатом, грубополопчатая — *ониксом*; X. с большим количеством примесей красящих веществ и др. минералов кремнезема — *яшма*. Желваки X. с примесью грубых частиц глины называются кремнями. Роговики — окремшелые породы и халцедоновидные жильные массы скрытокристаллического кварца. Энгидросы — пустотелые желваки X. с включениями воды. X. содержит 97—99%  $\text{SiO}_2$  и обычные для кварца примеси — окислы  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и др. Вода (1—1,5%) понижает плотность и светопропускание (в сравнении с кварцем). Структура каркасная, сингония тригональная. При  $t$ -ре  $573^\circ\text{C}$  X. переходит в высокотемпературную модификацию, термоэффект перехода распылчатый. X. встречается в виде сплошных масс, желваков концентрически-зонального строения, корок, прожилков, натек, сферолитов. Волокна удлиненные по  $[11\bar{2}0]$  или  $[10\bar{1}0]$ , часто винтообразно закручены, слагаются монокристалликами кварца размером  $10^{-4}$ — $10^{-5}$  см. Физические свойства несколько отличаются от св-в кварца. Спайность отсутствует (см. *Спайность минералов*). Плотность 2,55—2,64 г/см<sup>3</sup>. Твердость 6,5—7. Цвет белый, серый, голубоватый; примеси придают X. различную окраску (см. *Цвет минералов*). Блеск восковой, жирный до матового (см. *Блеск минералов*). Излом неровный, занозистый (см. *Излом минералов*). Полупрозрачный. Одноосный, положительный, иногда двухосный. Показатели преломления:  $n_g = 1,533$ — $1,539$ ;  $n_p = 1,530$ — $1,531$ ;  $n_g - n_p = 0,003$ — $0,008$ . Угол угасания относительно удлинения может достигать  $40^\circ$ . X. образуется из низкотемпературных гидротермальных растворов, а также в результате процессов выветривания, диагенеза и эпигенеза. Часть X. образуется из опаловых скелетов организмов, но большинство — в процессе несовершенной кристаллизации кремнекислых гелей. В осадочных породах (известняках, мергелях) X. распространен в виде кремней. Получают его: воздействием раствора карбоната натрия на обсидиан при  $t$ -ре  $320$ — $360^\circ\text{C}$ ; нагреванием кварцевого стекла в воде при  $t$ -ре  $400^\circ\text{C}$ ; нагреванием воды из

горячих источников, содержащих в растворе щелочные силикаты, в герметическом стеклянном сосуде и др. Сферолитовый X. синтезировали нагреванием «аморфной кремнекислоты» с вольфрамвоокислым калием и водой в герметической бомбе в течение 144 дней при  $t$ -ре  $80^\circ\text{C}$ . X. и его разновидности используют в точной механике (для изготовления подшипников, опорных призм, часовых камней, валиков), в гранительном деле (как абразивный материал), для изготовления агатовых ступок. Окрашенные полупрозрачные разновидности X. применяют в ювелирном деле.

Лит.: Бетехтин А. Г. Минералогия. М., 1950; Минералы. Справочник, т. 2, в. 2. М., 1965; Лазаренко Е. К. Курс минералогии. М., 1971; Дэна Дж. Д., Дэна Э. С., Фрондел К. Система минералогии, т. 3. Пер. с англ. М., 1966. Ю. А. Галаурда.

**ХАЛЬКАНТИТ** (от греч. *χαλκός* — медь и *ἄνθος* — цветок),  $\text{Cu}[\text{SO}_4] \times \times 5\text{H}_2\text{O}$  — минерал класса *сульфатов*. Синоним: медный купорос. Хим. состав (%):  $\text{CuO}$  — 31,8;  $\text{SO}_3$  — 32,1;  $\text{H}_2\text{O}$  — 36,1. Примеси: магний, марганец, цинк, железо и кобальт. Структура островная, сингония триклинная, вид симметрии пинакоидальный. Встречается в виде кристаллов, сплошных масс и сталактитовых выделений с радиально-волокнистым строением, а также в виде волокнистых прожилков. Кристаллы толстотаблитчатые по  $(111)$ , короткопризматические по  $[001]$ . На кристаллах обнаружена 31 простая форма, основные из них  $\{110\}$ ,  $\{1\bar{1}0\}$ ,  $\{100\}$ ,  $\{\bar{1}\bar{1}1\}$ ,  $\{010\}$ ,  $\{030\}$  и  $\{02\bar{1}\}$ . Встречаются двойники в виде крестообразных прорастаний двух индивидов, когда ребра  $[001]$  и  $[100]$  одного кристалла параллельны ребрам  $[100]$  и  $[001]$  другого, а плоскость  $(010)$  общая. Спайность по  $(1\bar{1}0)$  несовершенная, по  $(110)$  едва заметная (см. *Спайность минералов*). Плотность 2,286 г/см<sup>3</sup>. Твердость 2,5. Очень хрупкий. Цвет небесно-голубой, синий (цвета берлинской лазури) с различными оттенками, иногда несколько зеленоватый. В проходящем свете бесцветный до бледно-голубого (см. *Цвет минералов*). Черта бесцветная. Блеск

стеклянный (см. *Блеск минералов*). Излом раковистый (см. *Излом минералов*). Полупрозрачный до просвечивающего. Двухосный, отрицательный;  $2V = 56^\circ$ . Показатели преломления:  $n_g = 1,543$ ;  $n_m = 1,537$ ;  $n_p = 1,514$ . При нагревании до т-ры  $258^\circ\text{C}$  превращается в безводную соль и становится белым, непрозрачным. При более высоких т-рах ( $870^\circ\text{C}$ ) выделяется серный ангидрид. В сухом воздухе при обычной т-ре Х. обезвоживается, превращаясь в непрозрачные зеленовато-белые агрегаты  $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Х. широко распространен как вторичный минерал вместе с гидратированными сульфатами меди в зонах окисления медно-сульфидных месторождений. В растворенном состоянии встречается в рудничных водах, из к-рых может выкристаллизоваться в виде натечных агрегатов. Искусственно полученный Х. применяют в хим. промышленности, красильном произ-ве и др.

*Лит.:* Поваренных А. С. Кристаллохимическая классификация минеральных видов. К., 1966; Лазаренко Е. К. Курс минералогии. М., 1971.

В. И. Сребродольский.

**ХАЛЬКОГЕНИДЫ** (от греч. *χαλκός* — медь, здесь — руда, *γεννάω* — рождаю и *εἶδος* — вид) — соединения серы, селена и теллура с электроположительными элементами или органическими радикалами — *сульфиды*, *селениды* и *теллуриды*. Различают Х. простые и сложные. К простым относятся бипарные Х., к сложным — Х., образованные большим, чем два, числом исходных компонентов. Сложные Х. получают: совместным осаждением простых; сплавлением исходных компонентов; реакциями обмена, вытеснения, разложения; *кристаллизацией* из парообразной фазы и т. д. Поскольку Х. являются материалами новой техники, важное значение имеет получение их в виде пленок и *монокристаллов*. Помимо физ. методов, халькогенидные пленки получают: хим. осаждением из водных растворов; разложением на горячей подложке внутрикмплексных соединений; кристаллизацией из парообразной фазы и т. п. Для создания монокристаллических образцов прибегают как к физ. мето-

дам (напр., к направленной кристаллизации), так и к хим. синтезу. Элементам с наиболее низкими потенциалами ионизации присущи типичные ионные решетки халькогенидов. Многие Х. образуют халькопиритные, шпинельные и др. решетки. Часто они представляют собой фазы переменного состава. Х. образуют обширный класс соединений, обладающих св-вами диэлектриков (см. *Электроизоляционные материалы*), полупроводников (см. *Полупроводниковые материалы*) и проводников электричества (см. *Электропроводные материалы*). Х. используют для получения индивидуальных халькогенов и их соединений; в аналитической химии; в опто- и микроэлектронике, энергетике, металлургии и др. Кроме того, их применяют как фоточувствительные элементы, прозрачные контакты, бесконтактные переключатели, преобразователи изображений, световые индикаторы и электролюминофоры, резистивные слои, элементы ячеек памяти, термоэлектрических устройств и др.

*Лит.:* Абрикосов Н. Х. [и др.]. Полупроводниковые соединения, их получение и свойства. М., 1967; Медведьва З. С. Халькогениды элементов ПБ подгруппы периодической системы. М., 1968; Халькогениды цинка, кадмия и ртути. М., 1973; Ярембаш Е. И., Елисеев А. А. Халькогениды редкоземельных элементов. Синтез и кристаллохимия. М., 1975.

А. А. Великанов.

**ХАСТЕЛОЙ** — никелевый сплав с повышенной *коррозионной стойкостью*. В пром. масштабах начал применяться с 40-х гг. 20 в. в США. В СССР изготавливают Х. марок ЭИ460 — хастелой А., ЭИ461, Н70М27 (ЭП495) и Н70М27Ф (ЭП496) — хастелой В, Х15Н55М16В (ЭП375) и 00Х15Н65М16В (ЭП567) — хастелой С. Сплав содержит, кроме никеля, молибден (23—33%) и железо (7—23%) или хром (18%), железо (7%) и вольфрам (до 6%). Молибден и хром повышают *кислотостойкость* сплава, железо улучшает обрабатываемость, вольфрам увеличивает его *жаропрочность*. По структуре Х. — *твердый раствор*. Удельная *плотность* Х. 7,8—9,2 г/см<sup>3</sup>, т-ра плавления 1100—1350°С, коэфф. *термического расширения* в интервале температур 0 ÷ 1000°С составляет (14,5 — 18,0) 10<sup>-6</sup> град<sup>-1</sup>. Особенностью сплава является сочетание кор-



разношпнных св-в достаточной жаропрочностью ( $\sigma_{1000}$  при т-ре  $815^\circ\text{C}$  достигает  $10\text{--}20\text{ кгс/мм}^2$ ). Необходимого сочетания *пластичности*, *коррозионной стойкости*, *твердости* и др. свойств добиваются термической обработкой в различных режимах. Мех. свойства после прокатки и термической обработки:  $\sigma_{\text{в}} = 85\text{--}100\text{ кгс/мм}^2$ ,  $\sigma_{0,2} = 40\text{--}60\text{ кгс/мм}^2$ ,  $a_{\text{н}} = 5\text{--}37\text{ кгс}\cdot\text{м/см}^2$ ,  $\delta = 35\text{--}50\%$ ,  $\psi = 45\%$ ; у литых сплавов  $\sigma_{\text{в}} = 48\text{--}57\text{ кгс/мм}^2$ ,  $\delta = 6\text{--}15\%$ . Твердость сплава (*HRB*) составляет  $85\div 230$ . Х. выплавляют в электр. печах открытого или вакуумного типа. Большая часть Х. обладает хорошими литейными свойствами и способностью к пластическому деформированию. Температурный интервал горячего деформирования сплава марки Н70М27Ф составляет  $1220\text{--}950^\circ\text{C}$ , сплава марки 00Х15Н65М16В —  $1200\div 950^\circ\text{C}$ . Х. удовлетворительно обрабатывается резанием, Х. некоторых марок — ковкой. Сплав хорошо сваривается (аргоно-дуговой или ручной сваркой при помощи спец. электродов). Полуфабрикаты из Х. изготовляют в виде отливок, сортового проката, горячекатаных (толщиной до  $5\text{--}10\text{ мм}$ ) и холоднокатаных ( $1,5\text{--}4,0\text{ мм}$ ) листов, сварных труб, проволоки, лент. Из Х. изготовляют детали оборудования и сварных конструкций, эксплуатируемых в агрессивных средах хим. производств (нагретых и кипящих к-тах, средах органического синтеза, крекинга и т. п.), детали авиационных двигателей и др. Хим. состав Х. регламентирует ГОСТ 5632—72. См. также *Никеля сплавы*.

Лит.: Ривлин Ю. И., Коротков М. А., Чернобыльский В. Н. *Металлы и их заменители*. Справочник. М., 1973; Туфанов Д. Г. *Коррозионная стойкость нержавеющей сталей и чистых металлов*. Справочник. М., 1973.

**ХЕМОСОРБЦИЯ** (от лат. *chemia* — химия и *sorbeo* — поглощаю) — поглощение вещества из окружающей среды твердыми или жидкими телами с образованием хим. соединений. Это понятие относится к адсорбции и к абсорбции, сопровождающимся хим. реакциями, хотя часто используют его, имея в виду лишь адсорбцию на твердом адсорбенте. Х. является, напр., образование окисной пленки на

поверхности металла. Х. специфична (избирательна) — те или иные адсорбенты (поглотители) в зависимости от хим. природы, структуры и состояния поверхности проявляют хемосорбционную способность лишь в отношении веществ определенного строения или с определенным сочетанием св-в. Х. всегда монослойна и локализовала, т. е. при Х. адсорбированные молекулы размещаются на поверхности адсорбента в один слой и только в определенных точках — активных центрах, занимающих сравнительно небольшую часть поверхности адсорбента. Энергия возникающих в хемосорбционном слое связей, характеризуемая теплотой Х., обычно составляет несколько десятков, а иногда сто и более *ккал/моль*. С повышением т-ры скорость Х. увеличивается, а равновесное количество адсорбированного вещества уменьшается. Х. часто требует значительной энергии активации. В таких случаях процесс с заметной скоростью протекает лишь при повышенной т-ре (активированная неравновесная адсорбция). Хим. превращения в адсорбционном слое могут привести к частичной или полной необратимости Х. Так, иногда при десорбции вместо поглощенного вещества выделяется продукт его взаимодействия с адсорбентом; при регенерации активного угля, насыщенного кислородом, происходит выделение не кислорода, а окислов углерода. Х. используют при произ-ве серной, соляной и азотной к-т, азотных удобрений, соды, нефтепродуктов и др. Она составляет основу гетерогенного катализа, адсорбционного *модифицирования* различных материалов, лежит в основе защитного действия некоторых ингибиторов (замедлителей) *коррозии металлов*. Х. применяют в технике противохимической защиты, в вакуумной, электронной и др. областях техники.

Лит. см. к ст. *Адсорбция, Сорбция*.

Л. А. Шич.

**ХИМИКО-ЛАБОРАТОРНОЕ СТЕКЛО** — стекло, обладающее высокой химической и термической стойкостью. Осн. особенностью состава Х.-л. с. (табл. 1 с. 684) является понижен-

ное содержание щелочных окислов и наличие окислов бора, алюминия, цинка, циркония, титана и др. Многие стекла характеризуются повышенным содержанием *диоксида кремния*. Удельная плотность Х.-л. с. 2,48—2,60 г/см<sup>3</sup>, т-ра размягчения 560—710° С. В зависимости от условий эксплуатации, хим. и термиче-

**ХИМИКО-ТЕРМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА** металлов — обработка металлов нагревом в химически активной среде. Изменяет хим. состав, структуру и св-ва поверхностного слоя металла. Чтобы улучшить св-ва сердцевины и поверхностного слоя, после или до большинства процессов Х.-т. о. проводят *термическую обра-*

Таблица 1. Химический состав химико-лабораторных стекол

Марка (тип) стекла	Содержание окислов, %									Прочие
	SiO <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	BaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	ZrO <sub>2</sub>	
№ 23	68,6	2,5	3,8	0,8	3,4	—	9,7	6,1	—	—
№ 29	68,6	—	3,7	3,5	7,5	3,5	10,0	3,0	—	0,2F <sub>2</sub>
Ц32	68	—	4,0	3,0	7,0	—	14,5	—	3,5	—
КС34	67,4	3,9	2,1	2,3	6,3	—	12,6	2,7	0,9	2,3ZnO
846	74,0	3,0	3,0	4,0	6,0	—	10	—	—	—
Типа пирекс	80,0	12,1	2,0	0,2	0,4	—	3,7	1,7	—	—
№ 13	63,4	—	15,8	4,3	12,5	0,6	1,1	—	—	{ 2,46F <sub>2</sub> 0,25Fe <sub>2</sub> O 2,0Li <sub>2</sub> O 4,0La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 4,0SrO
Кварцевое	99,95	—	0,01	0,01	0,03	—	0,04	—	—	{ 2,0Li <sub>2</sub> O 4,0La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 4,0SrO
Щ23	60,0	—	2,0	—	4,0	—	12,0	—	12,0	

ской стойкости Х.-л. с. подразделяют на типы: ХУ-I — химически стойкое (устойчивое) I класса; ХУ-II — химически стойкое (устойчивое) II класса; ТУ — термически стойкое (устойчивое); ТУ-К — термически стойкое (устойчивое) кварцевое стекло (табл. 2). Наилучшим по термической стойкости является *кварцевое стекло*. Однако его стойкость в щелочных растворах понижена. Х.-л. с., за исключением кварцевого стекла, обычно варят в ваннах печах непрерывного действия производительностью 5—15 т. Стекла спец. сортов получают в одно- или многогоршковых печах. Для производства стекла типа *пирекс* используют вапные печи периодического действия, трубки диаметром 3—52 мм вырабатывают на машинах АТГ-8-50, тонкостенную химическую посуду производят до 500 мм производят на автоматах ВВЛ-24. Для *отжига* изделий используют лер — специальную горизонтальную туннельную печь непрерывного действия.

*ботку*. Х.-т. о. в зависимости от особенностей диффундирующего элемента воздействует на одни или другие свойства металла — *твердость, износостойкость, усталостную прочность, эрозионную стойкость, красностойкость*, может предотвращать схватывание металлов, улучшать про-

Таблица 2. Технические требования к химико-лабораторным стеклам

Тип стекла	Потери в массе образца (в мг) на 100 см <sup>2</sup> поверхности стекла не должны превышать при воздействии					Термостойкость, °С, не ниже
	2 н. раствору NaOH	1 н. раствору H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O дистиллированной	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (D = 1,83)	HCl (D = 1,488)	
ХУ-I	60	0,5	2,0	—	—	80
ХУ-II	70	1,0	2,0	—	—	60
ТУ	90	0,5	1,7	—	—	160
ТУ-К	—	—	—	0,3	0,5	780

По физ.-хим. характеристике насыщающей среды различают газовый, парофазовый, жидкостный и твердофазовый методы обработки. Чаще всего применяют газовый метод, в основе к-рого лежат хим. реакции в газовой среде, содержащей диффундирующий элемент, связанный в хим. соединение (преим. с галогенами). Эти реакции обмена, восстановления или диспропорционирования протекают на границе раздела насыщаемый металл — газовая фаза или в самой газовой фазе. Металл насыщают, непрерывно подавая активную газовую среду либо используя изолированный муфель. В последнем случае у поверхности помещенного в муфель насыщающего элемента газ непрерывно регенерируется (реакция восстановления), а у поверхности насыщаемого металла протекает реакция диспропорционирования с выделением активного атомарного насыщающего элемента, что обеспечивает непрерывность диффузионного насыщения. К газовому методу (контактным способом) относится и Х.-т. о. порошкообразными элементами с доп. включением активизаторов (обычно галогенов или их соединений), поскольку металл насыщается в основном вследствие непрерывных круговых реакций регенерирования газовой среды и диспропорционирования образующихся соединений. Парофазовый метод характеризуется переносом элемента к поверхности металла посредством паровой фазы, образующейся при нагревании в вакууме

элемента, у к-рого упругость паров низка. Если нагревают легко испаряющиеся легкоплавкие элементы, создают небольшое избыточное давление. По жидкостному методу насыщающий элемент находится в расплавленном состоянии, или он содержится в расплаве в виде тонкого порошка во взвешенном состоянии, либо в виде хим. соединения. В этом случае насыщающий элемент непосредственно взаимодействует с поверхностью металла либо насыщению предшествуют хим. обменные реакции на границе между насыщаемым металлом и расплавом или реакции в объеме самого расплава. Для осуществления таких реакций иногда применяют электролиз расплава. По твердофазовому методу на металл предварительно (используя электролиз, электрофорез, *плакирование*, *пульверизацию*) наносят слой др. металла, затем осуществляют диффузионный *отжиг*. Т-ра при различных процессах Х.-т. о. составляет от 350 до 1200° С, ее продолжительность от 5 мин (низкотемпературное планирование инструментов из *быстрорежущей стали*) до 150 ч (глубокая *цементация* крупногабаритных деталей). Чаще всего применяют цементацию (насыщение стали углеродом). Распространены также *нитроцементация* и *азотирование*. Кроме того, применяют *алитирование*, *борирование*, *титанирование* и *сульфоцианирование* — одновременное насыщение металла азотом, углеродом и серой. К разновидностям Х.-т. о. относятся комплексное насыщение металла (напр., хромоалитирование, хромо-силицирование, бороалитирование, борохромирование) и осаждение из газовой фазы при высокой т-ре покрытий из *чистых металлов* или хим. соединений.

Лит.: Минкевич А. Н. Химико-термическая обработка металлов и сплавов. М., 1965; Самсонов Г. В., Эпик А. П. Тугоплавкие покрытия. М., 1973; Осаждение из газовой фазы. Пер. с англ. М., 1970. А. Н. Минкевич.

**ХИМИЧЕСКИ СТОЙКИЕ МАТЕРИАЛЫ** — материалы, отличающиеся повышенной стойкостью в хим. агрессивных средах. Химически стойкими являются *кислотостойкие*

*материалы, коррозионностойкие материалы и щелочестойкие материалы.* Их хим. стойкость зависит от электронной и кристаллической структуры. К металлическим Х. с. м. относятся сплавы на основе железа (стали — углеродистые, высоколегированные; чугуны — нелегированные, высоколегированные) с легирующими добавками (хромом, никелем, марганцем, медью, молибденом, кремнием и др.), цветные (никель, медь и др.), в т. ч. редкие (напр., титан, цирконий, ниобий, тантал) и благородные (золото, серебро и др.) металлы и их сплавы. Легирующие хим. элементы значительно повышают пределы стойкости сталей и чугунов в химически агрессивных средах при повышенных т-рах и давлениях. Некоторые металлы и их сплавы являются чрезвычайно стойкими, а иногда и единственно возможными материалами для проведения хим. процессов. Их повышенная хим. стойкость обусловлена высокой термодинамической стабильностью (золото, платина, палладий), пассивным состоянием вследствие образования защитной пленки (хром, титан, алюминий, тантал, ниобий, никель, магний, железо), возникновением мало-растворимого и плотного слоя из продуктов коррозии (железо в фосфорной к-те, молибден в соляной к-те), отсутствием примесей, образующих эффективные катоды. К неметаллическим Х. с. м. относятся мн. природные и искусственные материалы: различные *силикаты*, *алюмосиликаты*, *чистая двуокись кремния*, некоторые *природные карбонаты* (напр., *магнезит*), *окислы металлов*, *металлоподобные бориды*, *силициды*, *нитриды* и др. хим. соединения. Входящая в состав мн. минералов *двуокись кремния* определяет их хим. стойкость в большей части хим. агрессивных сред. Исключительно стойки в окислительной среде выше т-ры 1000° С *бориды алюминия*, *хрома*, *кремния*, *титана*, *циркония*. Природные (*гранит*, *бештаупит*, *андезит*, *базальт*, *доломит*, *кварцит*, *известняк*, *порфир*, *сиенит* и др.) и искусственные (*керамические материалы*, *петрургические мате-*

*риалы*, *кварцевые и силикатные стек-*  
*ла*, *технические ситалы*, *шлакоситаллы*, *кислотоупорные эмаль*, *цементы*) Х. с. м. применяются как футеровочные и вспомогательные материалы. Осн. применение Х. с. м. находят в хим. пром-сти в качестве *конструкционных материалов*, *защитных покрытий*; используют их также в строительстве, металлургии, машиностроении, пищевой пром-сти. Лит.: Дятлова В. Н. Коррозионная стойкость металлов и сплавов. Справочник. М., 1964; Воробьева Г. Я. Коррозионная стойкость материалов в агрессивных средах химических производств. М., 1967; Клинов И. Я. Коррозия химической аппаратуры и коррозионностойкие материалы. М., 1967; Гуфанов Д. Г. Коррозионная стойкость нержавеющей сталей и чистых металлов. Справочник. М., 1973; Томашов Н. Д., Чернова Г. П. Коррозия и коррозионностойкие сплавы. М., 1973.

[А. М. Голуб, В. И. Максим.]

**ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ** — анализ материалов с целью установления качественного и количественного состава их. На научной основе используется с 17 в. Осн. разделы Х. а. — качественный и количественный анализы. Цель качественного анализа — обнаружить, какие элементы, ионы или хим. соединения содержатся в анализируемом веществе. Качественный Х. а. неорганических веществ основан на проведении хим. реакций, сопровождающихся каким-либо эффектом, непосредственно воспринимаемым экспериментатором — образованием труднорастворимых или окрашенных соединений, выделением газообразных веществ и др. Обычно анализируемое вещество сначала растворяют в воде или в к-тах, а затем проводят т. н. систематический анализ, к-рый заключается в последовательном выделении из раствора под действием спец. групповых реагентов малорастворимых соединений нескольких хим. элементов. Так, раствор соляной к-ты выделяет *хлориды* серебра, свинца и одновалентной ртути. При действии сероводорода в кислом растворе осаждаются *сульфиды* мышьяка, олова, сурьмы, ртути, меди, висмута и кадмия. Раствор сернистого аммония выделяет из нейтрального раствора сульфиды и гидроксиды никеля, кобальта, алюминия, железа, марганца, хрома, цинка и некоторых др. элементов. При действии карбоната аммония

осаждают карбонаты, кальций, стронций и бария, после чего в растворе остаются катионы  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$  и  $\text{Mn}^{2+}$ . Далее в пределах группы каждый элемент обнаруживают характерными реакциями. В *дробном анализе* каждый элемент обнаруживают характерными реакциями при наличии всех остальных, предварительно отделяя или маскируя (если необходимо) мешающие этому элементы. В зависимости от количества анализируемого вещества различают макроанализ (0,1—1 г), полумикроанализ (0,1—0,01 г), микроанализ (0,01—0,0001 г) и ультрамикрохимический анализ (0,0001 г). В микроанализе реакции обычно выполняют не в пробирках, а на предметных или часовых стеклах либо на фильтровальной бумаге в одной-двух каплях раствора (см. *Капельный анализ*). В микрокристаллоскопическом анализе соли металлов идентифицируют по форме кристаллов, рассматриваемых под микроскопом (см. *Кристаллохимический анализ*). В качестве реагентов для обнаружения неорганических и особенно органических реагентов. Для качественного анализа используются также физико-хим. и физ. методы, особенно *спектральный анализ* (см. также *Качественный анализ*). Цель количественного анализа — определить количественные соотношения между составными частями вещества. В нем определение проводят методами *гравиметрического анализа*, *титриметрического анализа*, *фотометрическими методами анализа*. Используются также *электрохимические методы анализа*, *хроматографический анализ*, *кинетические методы анализа*, *спектральный анализ*, *масс-спектральный анализ*, *активационный анализ*, *радиометрический анализ*, *рентгеноспектральный анализ* и др. В количественном анализе большое значение имеют методы предварительного отделения мешающих элементов. Для этого используются методами осаждения, отгонки летучих соединений (напр.,  $\text{AsH}_3$ ,  $\text{SnBr}_4$ ), экстракции и хроматографии. Экстракционное разделение основано на переводе определяемых или мешающих определению элементов в слой органического раствори-

теля — хлороформа, четыреххлористого углерода, бензола, высших спиртов и др. Экстрагируются простые вещества, внутрикомплексные соединения металлов с органическими реагентами (диглизонаты, оксихинолины и др.), минеральные к-ты, комплексные металлокислоты, координационно несольватированные и сольватированные соли, гетерополисиенения. Регулируя кислотность раствора, вводя маскирующие вещества или применяя органические растворители различных классов, можно методом экстракции осуществить практически любые разделения. В хроматографических методах разделения используется различие в сорбируемости компонентов анализируемой смеси различными сорбентами (см. *Сорбция*). Известны методы бумажной хроматографии, в к-рой разделение осуществляется на фильтровальной бумаге, а также ионообменной хроматографии, в к-рой используются природные или синтезированные ионообменники — катиониты или аниониты — полимерные материалы, способные обменивать катионы водорода или анионы сильных к-т соответственно на катионы металлов или анионы к-т. Методы количественного Х. а. дают возможность определять микрокомпоненты, содержание к-рых в анализируемом материале составляет  $10^{-2} \div 10^{-10}\%$  (см. также *Количественный анализ*). Х. а. применяется при определении хим. состава различных материалов и соединений, а также во многих отраслях промышленности для хим. контроля произ-ва — установления соответствия сырья, полуфабрикатов и готовой продукции определенным заранее установленным нормам. См. также *Вещественный анализ*, *Технический анализ*. Лит.: Крешков А. П. Основы аналитической химии, кн. 1—3. М., 1970; Гилебрэнд В. Ф. [и др.]. Практическое руководство по неорганическому анализу. Пер. с англ. М., 1966. И. В. Пятницкий. **ХЛАДОСТОЙКОСТЬ** — свойство материалов, преим. металлов, сохранять пластичность и вязкость с понижением т-ры. Характеризуется т. и. т-рами перехода в хрупкое состояние или критическими т-рами хрупкости, к-рые определяют с

помощью различных мех. испытаний, используя деформационные, силовые и фратографические критерии. Х. металла зависит от хим. состава и структуры; характера напряженно-деформированного состояния (увеличение степени объемности напряженного состояния повышает сопротивление сдвигу и, следовательно, переходную т-ру); скорости нагружения (увеличение ее вызывает аналогичный эффект); изменения св-в под влиянием сварки, правки и др. технологических операций; изменения св-в в процессе эксплуатации (накопления циклических деформаций, старения, радиационного охрупчивания и др.). Поскольку макроскопическое хрупкое разрушение состоит из двух стадий (возникновения хрупкой трещины и ее распространения), мех. методы испытания Х. подразделяют на три осн. группы: испытания, определяющие сопротивление металла разрушению в целом; испытания, устанавливающие сопротивление металла возникновению трещины, и испытания, оценивающие сопротивление металла распространению трещины. К первой группе относятся испытания небольших стандартных образцов с надрезами Менаже или Шарпи на ударный изгиб. В качестве критериев сопротивления разрушению используют величину ударной вязкости и процентное соотношение волокнистой и кристаллической составляющих в изломе, к-рые быстро уменьшаются с понижением т-ры, образуя характерный порог, отражающий склонность металла к хладостойкости. Прибегая к испытаниям первой группы, контролируют в основном качество готовой продукции. С помощью испытаний второй и третьей групп выбирают металл и устанавливают допустимые т-ры его эксплуатации, определяя критические т-ры, характеризующие условия возникновения и распространения разрушения (рис.). Оценка Х. конструкционных материалов и их рациональный выбор имеют существенное значение для обеспечения надежности конструкций, эксплуатируемых при низких т-рах. Св-вом, противоположным Х., является хладноломкость —

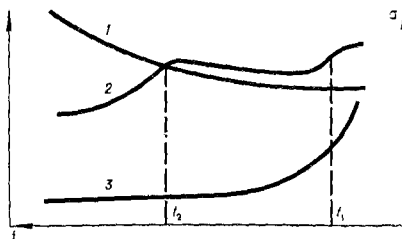
склонность материалов к переходу в хрупкое состояние под влиянием низких температур.

Лит.: Серенсен С. В., Когаев В. П., Шнейдерович Р. М. Несущая способность и расчет деталей машин на прочность. М., 1975.

В. С. Гиренко, В. И. Труфьяков.

**ХЛОР** (Chlorum; от греч. *χλωρός* — желто-зеленый), Cl — хим. элемент VII группы периодической системы элементов; ат. н. 17, ат. м. 35,453. Желто-зеленый газ с резким запахом. В соединениях проявляет степени окисления — 1, +1, +3, +5 и +7. Наиболее стойкие соединения Х. с крайними степенями окисления: — 1 и +7. Природный Х. состоит из изотопов  $^{35}\text{Cl}$  (75,53%) и  $^{37}\text{Cl}$  (24,47%). Известно семь радиоактивных изотопов с массовыми числами 32—40 и два изомера; наиболее долгоживущий — изотоп  $^{36}\text{Cl}$  с периодом полураспада  $3,08 \cdot 10^5$  лет (бета-распад, электронный захват). Х. открыл в 1774 швед. химик К. Шееле, выделил в 1810 англ. химик Г. Дэви. Содержание Х. в земной коре 4,5·10<sup>-2</sup>%. Встречается гл. обр. в морской воде (до 2% хлоридов), в виде залежей каменной соли NaCl, сильвина, карналита, бишофита  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и каннита  $\text{KMg}[\text{Cl}/\text{SO}_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Основные физ. константы элементарного Х.:  $t_{\text{пл}}$  — 101,6° С;  $t_{\text{кип}}$  — 34,6° С; плотность жидкого Х. (при т-ре кипения) 1,56 г/см<sup>3</sup>; теплота плавления 1,62 ккал/моль; теплота испарения (при т-ре кипения) 4,42 ккал/моль. Х. непосредственно соединяется с большинством неметаллов (кроме углеро-

Зависимость напряжения возникновения и распространения хрупкого разрушения от т-ры, характеризующая хладостойкость конструкционных сталей по критическим т-рам: 1 — предел текучести; 2 — возникновение разрушения; 3 — распространение разрушения;  $t > t_1$  — область вязких разрушений;  $t_2 < t < t_1$  — область квазихрупких разрушений;  $t < t_2$  — область хрупких разрушений.



дород, азота и кислорода) и с подавляющим большинством металлов. Иногда Х. взаимодействует с металлами при наличии следов влаги. Сухой Х. не взаимодействует с железом, что позволяет хранить его в стальных баллонах. Выше  $t$ -ры  $540^\circ \text{C}$  по отношению к Х. не стоек ни один металл (при этой  $t$ -ре начинают корродировать наиболее стойкие по отношению к газообразному Х. высоконикелистые сплавы типа инконель). Растворим в воде (2 объема на 1 объем воды при  $t$ -ре  $25^\circ \text{C}$ ), частично гидролизуясь с образованием раствора хлорноватистой и соляной к-т. Из соединений Х. с неметаллами важнейшее — хлористый водород  $\text{HCl}$ , образующийся при непосредственном взаимодействии (на свету) Х. с водородом либо под действием сильных минер. кислот (напр.,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) на соединения металлов с хлором (напр.,  $\text{NaCl}$ ), а также являющийся побочным продуктом при получении мн. хлорорганических соединений. Хлористый водород — бесцветный газ, в сухом состоянии не взаимодействует с большинством металлов и их оксидов. Очень хорошо растворяется в воде (426 объемов  $\text{HCl}$  в 1 объеме воды при  $t$ -ре  $25^\circ \text{C}$ ), образуя соляную к-ту. Соляная к-та, являясь весьма сильной, взаимодействует со всеми электроотрицательными металлами (стоящими в электрохим. ряду напряжений выше водорода). В неводных растворах хлористого водорода (напр., в ацетонитриле) могут корродировать и нек-рые электроположительные металлы (напр., медь). С кислородом Х. непосредственно не взаимодействует. Косвенным путем могут быть получены оксиды  $\text{Cl}_2\text{O}$ ,  $\text{ClO}_2$ ,  $\text{Cl}_2\text{O}_6$  и  $\text{Cl}_2\text{O}_7$ , к-рым отвечают кислоты  $\text{HClO}$  — хлорноватистая (соли — гипохлориты),  $\text{HClO}_2$  — хлористая (соли — хлориты),  $\text{HClO}_3$  — хлорноватая (соли — хлораты) и  $\text{HClO}_4$  — хлорная (соли — перхлораты). Хлорноватистая и хлористая к-ты неустойчивы и существуют лишь в разбавленных водных растворах. Все кислородные соединения Х. — сильные окислители. Окислительная способность к-т и их солей уменьшается, а сила возрастает от хлорноватистой к-ты к хлорной. Наиболее часто применяют в качестве окислителей гипохлорит кальция  $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ , бер-

толетову соль  $\text{KClO}_3$  и хлорную известь  $\text{Ca}_2\text{OCl}_2$  — двойную соль соляной и хлорноватистой к-т. Х. соединяется с другими галогенами, образуя межгаллоидные соединения:  $\text{ClF}$ ,  $\text{ClF}_3$ ,  $\text{BrCl}$ ,  $\text{ICl}$  и  $\text{ICl}_3$ . По хим. св-вам соединения элементов с хлором (хлориды) подразделяют на солеобразные, хлорангидриды и несолеобразные нейтральные хлориды. К солеобразным хлоридам относятся соединения с Х. металлов I, II и IIIa подгрупп периодической системы элементов, а также соединения с Х. металлов остальных групп в низших степенях окисления. Большинство солеобразных хлоридов плавится при высоких  $t$ -рах и хорошо растворимы в воде за небольшим исключением (напр.,  $\text{AgCl}$ ). Солеобразные хлориды в расплавленном состоянии сравнительно хорошо проводят ток (их проводимость при  $t$ -ре  $800^\circ \text{C}$  составляет  $\text{LiCl} — 2,17$ ;  $\text{NaCl} — 3,57$ ;  $\text{KCl} — 2,20 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ). К хлорангидридам относятся хлориды неметаллов (напр., бора, кремния, фосфора) и хлориды металлов IIIa подгруппы и IV—VIII групп периодической системы в высших степенях окисления. Хлорангидриды при взаимодействии с водой образуют соответствующую к-ту и выделяют хлористый водород. Несолеобразным нейтральным хлоридом является, напр., четыреххлористый углерод  $\text{CCl}_4$ . Осн. пром. метод получения Х. — электролиз растворов  $\text{NaCl}$  или  $\text{HCl}$  (аноды графитовые или титановые). Х. очень токсичен, предельно допустимое содержание свободного Х. в воздухе  $0,001 \text{ мг/л}$ . Х. — наиболее практически важный из галогенов, находит применение для отбеливания тканей и бумаги, обеззараживания питьевой воды, для получения соляной к-ты, в органическом синтезе, при получении и очистке многих металлов методами хлорной металлургии. Применяются также гипохлориты — как отбеливающие и дезинфицирующие вещества, хлориты — в пиротехнике и спичечном произ-ве, перхлораты — как компонент твердых ракетных топлив.

Лит.: Фиалков Я. А. Межгаллоидные соединения. К., 1958; Некрасов Б. В.

Основы общей химии, т. 1—2. М., 1973; Делмарский Ю. К. Неорганическая химия. К., 1973; Ремиз Г. Курс неорганической химии, т. 1. Пер. с нем. М., 1972. Ю. Я. Филалов.

**ХЛОРИДЫ** — соединенил *хлора* с более электроположительными элементами. Х.— наиболее характерные и широко распространенные *галогениды*. В Х. элементы могут находиться практически во всех свойственных им валентных формах. Х. более устойчивы при нагревании, чем *бромиды* и *йодиды*. Х. натрия и калия — хим. сырье, Х. калия — удобрение. Специфическое применение находят светочувствительные Х. серебра и таллия; Х. натрия прозрачен в инфракрасной области спектра; Х. таллия — кристалл-сцинтиллятор.

С. А. Кириллов, В. Д. Присяжный.

**ХЛОРИТЫ** (от греч. *χλωρός* — желто-зеленый) — минералы класса *силикатов*. Осн. виды Х.: *клинхлор*  $Mg_4(Mg, Al)_2(OH)_8[(Si, Al)_4O_{10}]$  и *шамозит*  $Fe_4(Fe, Mg, Al)_2 \times (OH)_8[(Si, Al)_4O_{10}]$ ; менее распространены *пенантит*, *говейрит*, *кеммерерит*, *кочубейит*, *кукеит* и *донбассит*. Разновидности:  $Fe^{2+}$ -,  $Fe^{3+}$ -,  $Mn$ -,  $Cr$ -,  $Ni$ -*клинхлор*,  $Mg$ -,  $Fe^{3+}$ -,  $Mn$ -*шамозит* и др. Хим. состав характеризуется непостоянным содержанием магния, железа, алюминия, хрома и марганца и описывается общей ф-лой  $X_{6-4}[Y_4O_{10}](OH)_8$ , где Х — катионы в октаэдрической координации ( $Mg, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Al, Cr, Mn, Ni, Zr$ ); Y — катионы в тетраэдрах ( $Si, Al, Fe^{3+}, Cr^{3+}$ ). В состав  $Mg$  —  $Fe$ -хлоритов изоморфно входят марганец, никель и хром; для существенно алюминиевых Х. (донбассита, кукеита) обычно вхождение лития и магния. Структура Х. слоистая, вид симметрии призматический. По степени заполнения октаэдрических позиций выделяют три- и диоктаэдрические структурные типы. В структуре диоктаэдрических Х. чередуются пиррофиллитоподобные и гентаргиллитоподобные пакеты. Элементарный слой структуры хлорита имеет высоту  $14\text{\AA}$  и является моноклинным. Взаимное расположение слоев определяет существование одно-,

двух- и трехслойных поли типов, которые различаются по симметрии и числу слоев в элементарной ячейке ( $1M, 1Tc, 2Tc$  и  $3Tc$ ). Отмечаются структуры с неупорядоченным расположением слоев. Кристаллы Х. относятся к моноклинной сингонии ( $L_2PC$ ), но рентгеновскими методами установлены моно- и триклинные решетки. Некоторые минералы находятся в полиморфных отношениях с истинными хлоритами. Особенностью их структуры является чередование триоктаэдрических каолинитоподобных слоев состава  $(Mg, Fe)_3 \times [(Si, Al)_2O_5](OH)_4$ , представляющих собой «половинки» норм. хлоритовых слоев. Поскольку высота слоев равна  $1/2 \cdot 14 = 7\text{\AA}$ , предложено называть эти минералы *септохлоритами*. К ним относятся *амезит*, *гриналит*, *кронштедит* и некоторые *шамозиты*. В полиморфных отношениях находятся каолинит и хлориты ряда *донбассит* — *кукеит*. Область устойчивости септохлоритов определяется составом (степенью замещения кремния на алюминий) и т-рой. Выше т-ры  $400-500^\circ C$  они полиморфно переходят в норм. хлориты. Спайность по (001) совершенная (см. *Спайность минералов*). Плотность (зависит от содержания железа, никеля, марганца)  $2,5-3,3\text{ г/см}^3$ . Твердость 2—3. Оптические св-ва зависят от содержания кремния и суммарного содержания железа. Показатели преломления сильно увеличиваются с ростом количества железа и уменьшаются при увеличении количества алюминия в тетраэдрах:  $n_p = 1,57-1,61$ ;  $n_m = 1,57-1,67$ ;  $n_g = 1,57-1,67$ . У окисленных Х. показатели преломления несколько выше. Величина  $2V$  изменяется от  $-20$  до  $+60^\circ$ . Для большинства Х. характерен заметный *плекроизм*. Х. встречаются в горных породах всех типов. Наиболее широко распространены они в породах низких ступеней метаморфизма (фаши зеленых сланцев), являясь обычными минералами магнезиально-железистых пород, которые претерпели гидротермальное изменение. В осадочных породах образуются как в процессе выветривания, так и аутигенным путем. При гидротермальном синтезе Х. можно получить из смесей окислов, стекол и соосажденных гелей при т-ре



700°С и давлении 1000 ат. Железистые Х. (шамозит, тюрингит) — ценные минералы осолитовых железных руд, формировавшихся осадочным путем. Практическое значение имеют хлоритовые сланцы, используемые в виде порошка в бумажном производстве. Лит.: Сердюченко Д. П. Хлориты, их химическая конституция и классификация. М., 1953; Поваренных А. С. Кристаллохимическая классификация минеральных видов. К., 1966; Лазаренко Е. К. Курс минералогии. М., 1971; Дир У. А., Хауи Р. А., Зусман Дж. Породообразующие минералы, т. 3. Пер. с англ. М., 1966.

**В. С. Мельников.**  
**ХОЛОДОМ ОБРАБОТКА** металлов — обработка металлов охлаждением до отрицательных температур. Впервые применена в СССР в конце 30-х гг. Используется гл. обр. для обработки стали. Представляет собой продолжение *закалки* после начального охлаждения до комнатной т-ры. Х. о. стали обусловлена тем, что т-ра конца *мартенситного превращения* у мн. сталей лежит ниже 0°С и выдержка при отрицательных т-рах вызывает более полное превращение остаточного *аустенита* в *мартенсит*. В результате повышается *твердость*, улучшаются ферромагн. характеристики. Х. о. целесообразна для высокоуглеродистых сталей (см. *Углеродистая сталь*), а также легированных, цементуемых *инструментальных сталей* и др. Охлаждение ниже точки конца мартенситного превращения не увеличивает количество мартенсита, вследствие чего выбор т-ры охлаждения определяется положением этой точки. Эффект Х. о. обуславливается количеством аустенита, превратившегося в мартенсит при отрицательной т-ре. Допустимый разрыв во времени между закалкой и Х. о. связан с явлением стабилизации аустенита, усиливающимся при снижении т-ры. Выше определенной т-ры (точки стабилизации аустенита) он не стабилизируется. Если эта точка ниже комнатной т-ры, продолжительность выдержки при комнатной т-ре в ожидании Х. о. не имеет значения, если же она выше комнатной т-ры, Х. о. проводят сразу после закалки, причем стабилизирующее влияние выдержки будет тем больше, чем выше лежит точка стабилизации аустенита. Скорость стабилизации остаточного аустенита повышается с уменьшением его количества в закаленной стали. Так, если сталь содержит 10—15% остаточного аустенита, разрыв между закалкой и Х. о. в 1 ч уменьшает эффект Х. о. на 20—30%; если же аустенита больше, Х. о. можно проводить через 1—2 ч после закалки. Если при закалке сталь быстро охладить ниже точки стабилизации аустенита, низкотемпературный *отпуск* полностью стабилизирует аустенит и в большинстве случаев исключает образование мартенсита. Выдержка при Х. о. нужна только в пределах, необходимых для установления выбранной т-ры по сечению изделия, поскольку т-ра при Х. о. обычно находится в том интервале кривой образования мартенсита, когда интенсивное изотермическое образование мартенсита не наблюдается. Таким образом, рациональный режим Х. о. выбирают, исходя из положения трех мартенситных точек:  $M_H$  (начала мартенситного превращения),  $M_K$  (конца мартенситного превращения) и  $M_C$  (точки стабилизации аустенита). Положение точки  $M_H$  определяет эффект Х. о. (табл.),  $M_K$  — необходимую

**Прирост твердости сталей вследствие холодно обработки**

Марка стали	Мартенситная точка, °С		Количество аустенита, %		Прирост твердости ΔHRC
	$M_H$	$M_K$	до холодно обработки	после холодно обработки	
У7	300—250	—50	3—5	1	0,5
У8	250—225	—55	4—8	1—6	1
У9	225—210	—55	5—12	3—10	1—1,5
9ХС	210—185	—60	6—17	4—17	1,5—2,5
У10	210—175	—60	6—18	4—12	1,5—3
ПХ15	180—145	—90	9—28	4—14	3—6
У12	175—160	—70	10—20	5—14	3—4
ХВГ	155—120	—110	13—45	2—17	5—10

**Примечание:** Данные получены при т-ре нагрева выше  $A_{с3}$ .

дистая сталь), а также легированных, цементуемых *инструментальных сталей* и др. Охлаждение ниже точки конца мартенситного превращения не увеличивает количество мартенсита, вследствие чего выбор т-ры охлаждения определяется положением этой точки. Эффект Х. о. обуславливается количеством аустенита, превратившегося в мартенсит при отрицательной т-ре. Допустимый разрыв во времени между закалкой и Х. о. связан с явлением стабилизации аустенита, усиливающимся при снижении т-ры. Выше определенной т-ры (точки стабилизации аустенита) он не стабилизируется. Если эта точка ниже комнатной т-ры, продолжительность выдержки при комнатной т-ре в ожидании Х. о. не имеет значения, если же она выше комнатной т-ры, Х. о. проводят сразу после закалки, причем стабилизирующее влияние выдержки будет тем больше, чем выше лежит точка стабилизации аустенита. Скорость стабилизации остаточного аустенита повышается с уменьшением его количества в закаленной стали. Так, если сталь содержит 10—15% остаточного аустенита, разрыв между закалкой и Х. о. в 1 ч уменьшает эффект Х. о. на 20—30%; если же аустенита больше, Х. о. можно проводить через 1—2 ч после закалки. Если при закалке сталь быстро охладить ниже точки стабилизации аустенита, низкотемпературный *отпуск* полностью стабилизирует аустенит и в большинстве случаев исключает образование мартенсита. Выдержка при Х. о. нужна только в пределах, необходимых для установления выбранной т-ры по сечению изделия, поскольку т-ра при Х. о. обычно находится в том интервале кривой образования мартенсита, когда интенсивное изотермическое образование мартенсита не наблюдается. Таким образом, рациональный режим Х. о. выбирают, исходя из положения трех мартенситных точек:  $M_H$  (начала мартенситного превращения),  $M_K$  (конца мартенситного превращения) и  $M_C$  (точки стабилизации аустенита). Положение точки  $M_H$  определяет эффект Х. о. (табл.),  $M_K$  — необходимую

т-ру охлаждения,  $M_c$  — допустимый разрыв во времени между закалкой и обработкой холодом. Х. о. подвергают *быстрорежущие стали*, чтобы сократить продолжительность цикла технологической обработки и улучшить режущие св-ва, а также стали типа X12 (X12Ф1, X12ФА, X12М), где закалка фиксирует большое количество остаточного аустенита, обеспечить превращение к-рого др. способами (напр., многократным отпускком) невозможно без распада первичного мартенсита. Х. о. повышает *износостойкость* и усталостную прочность цементованных (см. *Цементация*) изделий из углеродистых и особенно *легированных сталей*; стабилизирует размеры измерительных инструментов, колец шарикоподшипников и др. особо точных изделий; восстанавливает размеры изделий (напр., изношенных калибров) вследствие увеличения объема при превращении аустенита в мартенсит; повышает магн. характеристики стальных магнитов; приводит к получению в *нержавеющих сталях* переходного класса низкоуглеродистого высоколегированного мартенсита высокой прочности. Для Х. о. используют холодильное оборудование с готовыми хладоносителями (напр., в сосудах Дюара), а также холодильные машины (напр., каскадные компрессорные холодильные машины с последовательным сжижением нескольких газов с различной т-рой кипения). Кроме того, применяют воздушные холодильные машины с однократным дросселированием, в к-рых воздух (сжатый до давления 200 ат и охлажденный водой до комнатной т-ры) охлаждают вследствие расширения через дроссель. Чтобы получить низкие т-ры, наряду с дросселированием используют адиабатическое расширение (с любой т-ры) сжатого газа. В установках для Х. о. сочетают различные способы охлаждения. В некоторых холодильных машинах т-ру изделий после Х. о. доводят до комнатной, чем исключают во мн. случаях нежелательную конденсацию атмосферной влаги при извлечении изделия из камеры. Если Х. о. подвергают большое количество однотипных

изделий, холодильную установку включают в общий поток их *термической обработки*. Так, кольца подшипников подают по конвейеру в закалочную печь, где нагревают до т-ры 820—840° С, затем их погружают в бак с маслом, охлаждая до т-ры 40—80° С, после чего помещают в моечную машину, из к-рой кольца (их т-ра 10—15° С) попадают на конвейер, движущийся через холодильную установку. За время продвижения в установке кольца охлаждаются (до т-ры — 20° С) воздухом, продуваемым вокруг труб с охлажденным фреоном. Из холодильной установки кольца поступают в печь с т-рой 150° С, где подвергаются отпуску в течение 2,5 ч.

Лит.: Воробьев В. Г. Термическая обработка стали при температуре ниже нуля. М., 1954; Петросян П. П. Термическая обработка стали холодом. К.—М., 1957; Гуляев А. П. Термическая обработка стали. М., 1960.

Н. М. Фонштейн.

**ХРОМ** (Chromium; от греч. χρῶμα — окраска, цвет), Cr — хим. элемент VI группы *периодической системы элементов*; ат. н. 24, ат. м. 51,996. Металл серебристого цвета. В соединениях проявляет степени окисления + 2, + 3 и + 6. Состоит из стабильных изотопов  $^{50}\text{Cr}$  (4,49%),  $^{52}\text{Cr}$  (83,78%),  $^{53}\text{Cr}$  (9,43%) и  $^{54}\text{Cr}$  (2,30%). Из шести радиоактивных изотопов важнейшим является  $^{51}\text{Cr}$  с периодом полураспада 27,8 дня. Х. открыл (1797) франц. химик Д. Вокелен в минерале крокоите, выделив его в металлическом состоянии. Чистый Х. впервые получил (1854) нем. химик Р. Бунзен электролизом хлористого хрома. В пром. масштабе Х. начал получать (1866—70) в виде *феррохрома*, восстанавливая хромовую руду углеродом. Содержание Х. в земной коре  $3,5 \cdot 10^{-2}\%$ . Из минералов наибольшее значение имеет хромит (хромистый железняк)  $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ . Плотность Х. (т-ра 20° С)  $7,19 \text{ г/см}^3$ ; решетка кубическая объемноцентрированная с периодом  $a = 2,885 \text{ \AA}$ ;  $t_{\text{пл}} 1875^\circ \text{ С}$ ;  $t_{\text{кип}} 2430^\circ \text{ С}$ ; теплота испарения  $76,6 \text{ ккал/моль}$ ; коэфф. линейного расширения (т-ра 20° С)  $6,2 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$ ; коэфф. теплопроводности (т-ра 20° С)  $0,16 \text{ кал/см} \cdot \text{сек} \cdot \text{град}$ ; атомная теплоемкость  $5,55 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$  (т-ра 20° С), удельное электрическое сопротивление (т-ра

20°С) 12,8 мкм·см; модуль попер. упругости 29 500 кгс/мм<sup>2</sup>. Давление паров Х. (атм):  $1 \cdot 10^{-6}$  [т-ра 1350 К (тв.)],  $1 \cdot 10^{-5}$  (т-ра 1465 К),  $1 \cdot 10^{-4}$  (т-ра 1600 К),  $1 \cdot 10^{-3}$  (т-ра 1755 К),  $1 \cdot 10^{-2}$  (т-ра 1960 К) и 1,0 [т-ра 2495 К (ж.)]. Некоторые физ. св-ва Х. аномальны. При т-ре 37°С происходит скачкообразные изменения модуля упругости, внутреннего трения, удельного электр. сопротивления, термоэдс и коэфф. линейного расширения. При обычной т-ре химически стоек. Почти не окисляется на воздухе даже при наличии влаги. С кислородом взаимодействует при высокой т-ре, образуя окисел  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  зеленого цвета. Кроме того, Х. образует с кислородом хромовый ангидрид  $\text{CrO}_3$  — соединение темно-красного цвета, хорошо растворимое в воде. При обычной т-ре соединяется с фтором, выше т-ры 600°С взаимодействует с галогенами, серой, азотом, кремнием, бором и углеродом. Х. растворяется в соляной и серной к-тах. Азотная к-та и «царская водка» при т-ре 15—20°С не растворяют хром. Х. образует многочисленные комплексные соединения с неорганическими и органическими лигандами, в к-рых его координационное число шесть. Соединения шестивалентного Х. токсичны. Они — сильные окислители. Соединения двухвалентного хрома являются сильными восстановителями. Осн. источником получения Х., его сплавов и соединений является хромовая руда, содержащая от 33 до 55%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Х. получил применение в пром-сти в виде феррохрома и в виде чистого металла. Широко используется технический чистый безуглеродистый алюминотермический Х., содержащий 98—99% основного металла и примеси алюминия, железа, кремния, серы и азота. Находит применение силикотермический Х., получаемый восстановлением  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  кремнием. Х. входит в состав многих жаропрочных сплавов. Для получения чистого Х. применяют электрохимическое выделение металла из водных растворов сернокислого хрома или хромовой к-ты. Электролиз проводят с нерастворимыми анодами. Катодный Х. содержит  $10^{-2}$  —  $10^{-3}\%$  примесей. Для получения Х.

высокой чистоты катодный металл рафинируют в среде очищенного водорода при т-ре 1500—1600°С. Содержание примесей в очищенном металле  $10^{-2}$ — $10^{-5}\%$ . При рафинировании йодидным методом из Х. достаточно полно удаляют кислород и азот, количество других примесей уменьшается в два-три раза. Х. применяют для нанесения антикоррозионных и декоративных покрытий, для восстановления изношенных деталей машин. Электрохимический черный Х. обладает коэфф. поглощения света  $\sim 97\%$  и высокой коррозионной стойкостью. Применяется в оптических приборах, а также для выплавки легированных сталей и нержавеющей сталей. В сталях, стойких против коррозии при высокой т-ре, содержится до 30—40% Сг. Окись Х. используют в произ-ве зеленых пигментов. В текстильной пром-сти соединения Х. используют для окраски шерсти. Соединения шестивалентного хрома применяют в органическом синтезе, в произ-ве красителей, синтетических волокон, как сильный окислитель, для отбеливания и т. д. В процессе дубления кожи применяют основные сульфаты хрома. См. также *Хрома сплавы*, *Хромистая бронза*, *Хромаль*, *Хромель*, *Хромины*.

Лит.: Плинер Ю. Л., Игнатенко Г. Ф., Лалло С. И. *Металлургия хрома*. М., 1965; Некрасов Б. В. *Основы общей химии*, т. 2. М., 1973; Справочник по редким металлам. Пер. с англ. М., 1965; Салли А. Х., Брэндз Э. Хром. Пер. с англ. М., 1971.

Д. П. Зосимович.

**ХРОМА СПЛАВЫ** — сплавы на основе хрома. В пром. масштабах применяются с середины 20 в. Относятся к жаропрочным материалам и коррозионностойким материалам. Различают Х. с. нелегированные (марок ВХ-1, ВХ-1И), низколегированные пластичные (марок ВХ-2, ВХ-2И), высоколегированный пластичный (марки ВХ-4), высоколегированный малопластичный (марки ВХ-5) (табл. с. 694), а также спеченные типов  $\text{Cr} + 10\text{—}15\% \text{Ni}$ ;  $\text{Cr} + \text{Mo} + \text{CrB}_2$ ;  $\text{Cr} + \text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Cr} + \text{MgO}$ . Т-ра плавления Х. с. 1750—1900°С, плотность 7,0—8,3 г/см<sup>3</sup>, коэфф. температурного

расширения в интервале т-р 500—1000° С составляет  $(8,6 \div 13,7) \cdot 10^{-6}$  град<sup>-1</sup>, *теплоемкость*  $0,125 \div 0,19$  кал/г·град, *коэфф. теплопроводности*  $0,07 \div 0,15$  кал/см·сек·град, *удельное электрическое сопротивление*  $0,41 \div 0,73$  ом·мм<sup>2</sup>/м. Х. с. обладают высокой жаростойкостью на воздухе (до т-ры 1200° С, а содержащие иттрий — до т-ры 1300—1350° С). При длительной эксплуатации в азотсодержащих средах некоторые сплавы (особенно марок ВХ-1 и ВХ-2) охрупчиваются. Для защиты их поверхности от насыщения азотом применяют электролитическое никелирование, эмалирование, напыление и др. Х. с. достаточно кислотостойки, стойки в холодных щелочных растворах средней концентрации. Сплав марки ВХ-4 стоек в расплаве стекла. Х. с. не корродируют во мн. агрессивных средах и в продуктах сгорания топлива. Во мн. средах коррозионная стойкость Х. с. выше, чем никелевых сталей и никеля сплавов. Недостатком многих Х. с., часто препятствующим их широкому применению, является низкотемпературная хрупкость. Температура перехода от пластичного состояния к хрупкому находится в пределах 130—350° С, а при повышенном содержании кислорода и особенно азота может возрастать до 500—550° С. Одним из осн. способов улучшения мех. св-в Х. с. является комплексное легирование титаном, танталом и ниобием, связывающими примеси внедрения

(углерод, кислород и азот) в не растворимые в хrome соединения. Добавка вольфрама и молибдена приводит к образованию твердых растворов и упрочнению сплавов. Введение небольшого количества ванадия способствует повышению ударной вязкости. Небольшие (до 1%) добавки редкоземельных металлов приводят к измельчению зерна, повышению прочности и коррозионной стойкости, росту т-ры рекристаллизации. Добавка металлов цериевой подгруппы обуславливает наибольшее повышение пластичности, добавка металлов иттриевой подгруппы обеспечивает наибольшую работоспособность при высоких т-рах. Х. с. выплавляют в вакуумных индукционных и дуговых печах с использованием огнеупоров на основе окисей алюминия, бериллия или тория для не легированных сплавов и на основе окиси иттрия для сплавов, легированных редкоземельными металлами. Спеченные Х. с. изготавливают прессованием порошковых смесей (давление  $3 \div 4$  тс/см<sup>2</sup>) с последующим спеканием в среде водорода при т-ре 1450—1500° С. Заготовки и изделия из Х. с. получают горячей обработкой давлением и точным литьем (из сплава марки ВХ-5 только литьем). Полуфабрикаты подвергают высоко- и низкотемпературному отжигу в среде водорода или инертного газа. Готовые изделия термообработке не подвергают. Х. с. при использовании спец. режимов удовлетворительно обрабатываются резанием, хорошо свариваются между собой (кроме сплава марки ВХ-5), а также со сталями и др. сплавами контактным, ар-

#### Химический состав хрома сплавов

Марка сплава	Содержание элементов, %									
	Cr	Ti	V	Y	W	Mo	Прочие	C	O	N
								не более		
ВХ-1	Основа	—	—	—	—	—	—	0,02	0,04	0,04
ВХ-1И	»	—	—	0,3—1,0	—	—	—	0,02	0,04	0,04
ВХ-2	»	0,1—0,2	0,1—0,35	—	—	—	—	0,02	0,04	0,04
ВХ-2И	»	0,1—0,2	0,1—0,35	0,3—1,0	—	—	—	0,02	0,04	0,04
ВХ-4	»	0,05—0,25	0,1—0,4	—	1,5	—	32Ni	0,08	0,02	0,04
ВХ-5	»	—	—	≤0,02Ce	3,0	10—15	2—10Nb или Ta, ≤0,1B	—	—	—

гоно-дуговым и электроннолучевым способами. Из пластичных Х. с. изготавливают: прутки диаметром 10—100 мм; полосы и листы толщиной до 1 мм; листы толщиной до 0,5 мм, плакированные нержавеющими сплавами; прессованные трубы диаметром 16—18 мм с толщиной стенки  $\geq 1$  мм и длиной до 2—3 м; прессованные трубы диаметром до 3 мм с толщиной стенки 0,5—1 мм и длиной 0,2—0,3 м; штамповки, поковки, литые заготовки. Х. с. марок ВХ-1И, ВХ-2И и сплав  $\text{Cr} + \text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\text{MgO}$ ) используют для изготовления изделий, длительно эксплуатируемых в окислительной среде при  $t$ -ре 1200—1300° С или кратковременно при  $t$ -ре 1500—1600° С; Х. с. марок ВХ-1 и ВХ-2 применяют для изготовления изделий, длительно эксплуатируемых при  $t$ -ре 1100—1100° С с кратковременными нагревами до  $t$ -ры 1500—1600° С. Из малолегированных сплавов изготавливают чехлы термодар, пламенные экраны, крепежные детали, внутренние каналы установок крекинга и др. Высоколегированные сплавы предназначены для изготовления деталей двигателей, котлов и нагревательных печей, эксплуатируемых в продуктах горения сернистого топлива, для изготовления хим. оборудования, конструкций морских гидротехнических сооружений, деталей топливной и измерительной ап-

паратуры. Спеченные Х. с. применяют в произ-ве деталей магнетогидродинамических генераторов, жаростойких поддонов и других деталей термических печей, кокилей для каменного и металлического литья.

Лит.: Тугоплавкие материалы в машиностроении. Справочник. М., 1967; Материалы в машиностроении. Справочник, т. 3. М., 1968; Салли А. Х., Брандз Э. Хром. Пер. с англ. М., 1971.

Ю. С. Борисов.

**ХРОМАЛЬ** [от *хром* и *ал(юминий)*] — сплав железа с хромом и алюминием. Начало его создания относится к концу 20-х — началу 30-х гг. 20 в. В СССР выпускают Х. трех марок (табл. 1, 2). Х. отличается высокой жаростойкостью, большим удельным электрическим сопротивлением и малым температурным коэфф. линейного расширения, удовлетворительной технологичностью и мех. прочностью при комнатной и высоких  $t$ -рах. Представляет собой *твердый раствор* хрома и алюминия в альфа-железе. Если хрома содержится более 30%, в структуре может появиться *гамма-фаза*, приводящая к охрупчиванию сплава. Увеличение содержания углерода (выше 0,05—0,06%) ведет к появлению карбидов, снижающих пластичность. Кремний (до 0,7%) повышает электросопротив-

Таблица 1. Химический состав хромалей

Марка хромали	Содержание элементов, %								
	Fe	Cr	Al	Ni	C	Mn	Si	S	P
0Х23Ю5	Основа	21,5—24,5	4,5—5,5	0,6	0,06	0,5	0,7	0,02	0,025
0Х23Ю3А	»	21,5—23,5	4,5—5,5	0,6	0,06	0,3	0,6	0,015	0,015
0Х27Ю5А	»	26,0—28,0	5,0—5,8	0,6	0,05	0,3	0,6	0,015	0,015

Таблица 2. Свойства хромалей

Марка хромали	$D$ , г/см <sup>3</sup>	$t_{\text{пл}}$ , °С	$\rho$ , ом·мм <sup>2</sup> /м	$\alpha \cdot 10^{-6}$ (при температуре 20—1200° С), град <sup>-1</sup>	$HВ$	$\sigma_B$ (при температуре 20° С), кгс/мм <sup>2</sup>	$\delta$ (при температуре 20° С), %
0Х23Ю5	7,25	1500—1510	1,29—1,45	17,4	200	64—68	18—29
0Х23Ю5А	7,25	1500—1510	1,30—1,40	17,4	200	64—68	18—29
0Х27Ю5А	7,19	1500—1510	1,37—1,47	15,0	223	67,6	15,9

ление, однако при более высоком его содержании сплав теряет способность к горячему пластическому деформированию. Кроме углерода и кремния, Х. легируют др. элементами, положительно влияющими на замедление окислительных процессов при высоких т-рах. Из Х. изготавливают полуфабрикаты в виде леги и проволоки диаметром 0,2÷10 мм. Х. служит заменителем дорогостоящих *нихромов*. Осн. применение этих сплавов — нагревательные элементы электр. печей, бытовых приборов. Оптимальная рабочая т-ра Х. марки 0Х23Ю5 — 1150° С, марки 0Х23Ю5А — 1175° С, марки 0Х27Ю5А — 1250° С. Хим. состав Х. регламентирует ГОСТ 12766—67.

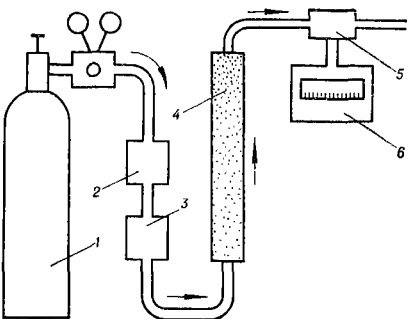
Лит.: Усов В. В., Займовский А. С. Проводниковые, реостатные и контактные материалы, т. 2. М.—Л., 1957; Корнилов И. И., Михеев В. С. Жаропрочность железо-хром-алюминиевого сплава № 2 при 900 и 1000° и применение этого сплава в химической промышленности. «Труды Института металлургии АН СССР», 1957, в. 1; Прецизионные сплавы. Справочник. М., 1974.

П. Б. Будберг.

**ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ** [от греч. χρώμα (χρόματος) — окраска, цвет и γράφω — пишу] — анализ сложных смесей, основанный на различной сорбции их компонентов определенным сорбентом в динамических условиях. Используется с начала 20 в. (впервые применен при исследовании пигментов растений). Чаще всего заключается в пропускании анализируемой смеси через слой сорбента, помещенного в спец. колонку, и разделении ее (вследствие различной сорбируемости компонентов) по высоте колонки (длине слоя сорбента). О полноте разделения (обычно последовательным вымыванием компонентов из колонки чистым растворителем или специально подобранным реагентом) судят по выходным кривым: качественный состав пробы устанавливают по положению пиков на выходных кривых, сравнивая их с пиками стандартных веществ; количественное определение осуществляют по высоте пиков ( $h$ ) или площади под ними ( $S$ ) после получения соответствующих калибровочных графиков типа  $h = f(C)$  или

$S = f(C)$ , где  $C$  — количество вещества в единице объема стандартного раствора или газа. После разделения вещества определяют любыми хим., физико-хим. или физ. методами. Различают Х. а. газов и жидкостей. Кроме того, в зависимости от механизма разделения Х. а. бывает молекулярный (адсорбционный и распределительный), ионообменный, осадочный, адсорбционно-комплексобразовательный, окислительно-восстановительный; по форме проведения анализа — колоночный, капиллярный, на бумаге, тонкослойный и в гелях. Газо-адсорбционный Х. а. основан на различной адсорбции компонентов газовой смеси твердым сорбентом (активированным углем, силикагелем, цеолитами и др.). Для продвижения пробы через колонку служит инертный газ-носитель (напр., азот, гелий, аргон). Анализ применяется для количественного определения кислорода, азота, водорода, окиси и двуокиси углерода, сернистого газа и др. В газожидкостном Х. а. применяют установки (рис.), где используют различие в распределении анализируемых газообразных соединений между неподвижной жидкой фазой (напр., силиконовым или вазелиновым маслом, дибутилфталатом), нанесенной на твердый сорбент, и газом-носителем, не взаимодействующим химически с жидкой фазой и с компонентами анализируемой смеси. При капиллярном газожидкостном

Схема установки для хроматографического (газожидкостного) анализа: 1 — баллон с инертным газом-носителем; 2 — устройство для введения анализируемой пробы; 3 — испаритель; 4 — колонка с сорбентом; 5 — детектор; 6 — регистрирующий прибор.



анализе используются капиллярные трубки, внутренняя поверхность которых покрыта тонким слоем неподвижной жидкой фазы. Анализ применяется для определения газообразных соединений, в том числе небольших (микрограммы) количеств металлов в виде их летуч. хелатов (например, комплексов с ацетилацетоном, фторзамещенными бета-дикетонами). Жидкостно-адсорбционный Х. а. основан на различии в адсорбируемости разделяемых соединений, подаваемых на колонку (с окисью алюминия) в виде растворов (водных или неводных). Применяется для определения металлов в виде их солей. В процессе разделения окрашенных соединений металлов, напр. хлоридов железа, меди и кобальта, на колонке проявляются окрашенные зоны железа (коричневая), меди (синяя) и кобальта (розовая), все более раздвигающиеся по мере пропуска через колонку потока растворителя. Применение в качестве сорбентов цеолитов, силикагелей, сефадексов и др. позволяет определять соединения с молекулами различных размеров. Жидкостно-распределительный Х. а. основан на различии коэфф. распределения компонентов анализируемой смеси между двумя несмешивающимися жидкостями, одна из к-рых (неподвижная фаза) закреплена на пористом сорбенте-носителе, а другая (подвижная фаза) служит для вымывания разделяемых компонентов из колонки. В качестве неподвижной жидкой фазы обычно используют воду, сорбированную силикагелем или др. гидрофильным сорбентом, в качестве подвижной фазы — органические растворители, не смешивающиеся с водой. Для разделения ионов металлов используют комплексобразующие реагенты (хлориды, роданиды, фториды и др.), связывающие металлы в комплексы различной прочности, вследствие чего увеличивается различие коэфф. распределения компонентов анализируемой смеси, улучшается их разделение. Для разделения веществ, нерастворимых в воде, используют метод «обращенных фаз», в к-ром неподвижной жидкой фазой обычно является неполярный, а подвижной фазой — полярный органический растворитель. Раз-

новидность жидкостно-распределительного анализа — хроматографический анализ на бумаге (сорбент — спец. бумага). В нем в качестве неподвижной жидкой фазы используют воду, сорбированную волокнами целлюлозы; в качестве подвижной фазы — органические растворители, в т. ч. смешивающиеся с водой (напр., метанол, этанол, ацетон). Разделение основано на различном распределении веществ между водной и органической фазами. В процессе анализа капли исследуемого раствора наносят на некотором расстоянии от края бумажного листа и высушивают. Затем край листа помещают в подвижной растворитель, содержащий воду. В герметичной камере по мере капиллярного передвижения фронта растворителя происходит разделение исходного пятна на пятна отдельных компонентов. Если разделяют бесцветные вещества, их пятна проявляют после высушивания бумажного листа, опрыскивая соответствующим реагентом. Для идентификации веществ параллельно проводят опыты с растворами стандартных соединений. Анализ на бумаге применяется для определения очень близких по св-вам элементов, напр. благородных металлов, редкоземельных элементов. Его возможностью значительно расширяет использование комплексобразующих реагентов. В тонкослойном анализе сорбентами служат тонкие слои (0,1—0,5 мм) порошкообразных материалов (окиси алюминия, силикагеля, целлюлозы, ионообменных смол и пр.), нанесенных на стеклянную пластинку. Разделение происходит значительно быстрее, чем на бумаге. Этот способ удобен наличием большого количества сорбентов и возможностью использования любого механизма разделения — адсорбционного, распределительного, ионообменного и т. д. В ионообменном Х. а. сорбентами служат неорганические (глинистые минералы, цеолиты, гидроокиси и др.) и высокомолекулярные органические ионообменные материалы — иониты, поглощающие из раствора разделяемые ионы по ионообменному механизму. Полнота поглощения зависит от кон-

центрации обменивающихся ионов и характеризуется константой обмена. Разделение ионов основано либо на различии их коэфф. распределения при выбранных условиях анализа (напр., разделение ионов щелочных металлов на катионите), либо на созданных в растворе определенных хим. условиях, при к-рых один из компонентов не поглощается, а другие поглощаются ионитом, или наоборот — определяемый ион избирательно поглощается ионитом, а другие проходят через колонку в фильтрат. Осадочный Х. а. основан на хим. взаимодействии анализируемых ионов с сорбентами в колонке, на бумаге или в гелях, к-рое приводит к образованию малорастворимых соединений. Сорбентами служат смеси носителей (силикагеля, окиси алюминия) с реагентами-осадителями или соединения, образующие с анализируемыми ионами малорастворимые осадки (напр., диметилглиоксим, слабощелочная окись алюминия). Разделение ионов обусловлено различием в произведении *растворимости* образующихся осадков. Осадочный Х. а. применяют в основном для экспрессного качественного определения катионов и анионов, особенно при образовании окрашенных осадков, зоны к-рых четко проявляются на белом сорбенте. В процессе образования зон осадков происходит концентрация определяемых ионов, что способствует увеличению чувствительности анализа. Адсорбционный комплексообразовательный Х. а. основан на образовании координационных соединений анализируемых ионов с реагентом-комплексовыводителем, сорбированном на твердом носителе (активированном угле и др.). Применяется в процессе глубокой очистки солей от ионов тяжелых металлов, напр. сернокислого цинка от примесей никеля и железа на колонке, содержащей диметилглиоксим. В окислительно-восстановительном Х. а. сорбентами служат смеси носителей (окиси алюминия, силикагеля) с реагентами-окислителями или восстановителями. Разделение обусловлено разницей окислительно-вос-

становительных потенциалов анализируемых систем. На колонке, содержащей окислитель (напр., периодат калия), продукты реакции при разделении восстановителей (напр., смеси йодидов, бромидов и хлоридов) располагаются сверху вниз в порядке увеличения их потенциалов (вверху — зона йода, ниже — брома, далее — хлора). Обратный порядок расположения зон наблюдается при разделении окислителей на восстанавливающей колонке. Метод удобен для *качественного анализа*, если продукты окислительно-восстановительных реакций окрашены.

*Лит.:* Ольшанова К. М. [и др.]. Руководство по ионообменной, распределительной и осадочной хроматографии. М., 1965; Успехи хроматографии. К 100-летию со дня рождения основателя хроматографии М. С. Цвета. М., 1972; Гольдберг К. А., Вигдергауз М. С. Курс газовой хроматографии. М., 1974; Волынец М. П. Тонкослойная хроматография в неорганическом анализе. М., 1974; Хроматография на бумаге. Пер. с чеш. М., 1962; Мошьер Р., Сиверс Р. Газовая хроматография хелатов металлов. Пер. с англ. М., 1967; Римап В., Уолтон Г. Ионообменная хроматография в аналитической химии. Пер. с англ. М., 1973. Б. И. Набиванец.

**ХРОМАТЫ** — соли хромовых кислот. Различают *монокроматы* (хроматы) — соли хромовой к-ты  $\text{H}_2\text{CrO}_4$ , *полихроматы* — соли полихромовых к-т  $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{H}_2\text{Cr}_3\text{O}_{10}$  и  $\text{H}_2\text{Cr}_4\text{O}_{13}$  и *перхроматы* состава  $\text{M}_2\text{CrO}_8$ , рассматриваемые как соли надхромовой к-ты. Хромовые к-ты выделить в свободном виде не удалось, и они известны только в растворах. В разбавленных растворах содержатся анионы  $\text{CrO}_4^{2-}$ , а в более концентрированных — сложные анионы  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{Cr}_3\text{O}_{10}^{2-}$  и  $\text{Cr}_4\text{O}_{13}^{2-}$ . Щелочные, щелочноземельные и редкоземельные металлы, а также свинец, цинк, серебро и др. тяжелые металлы образуют устойчивые хроматы (VI). Известны также хроматы (V) редкоземельных, щелочных и щелочноземельных металлов, производные пятивалентного хрома, напр.  $\text{Na}_3\text{CrO}_4$ ,  $\text{Ba}_3(\text{CrO}_4)_2$ . Существуют двойные хроматы: безводные — типа  $\text{M}^{\text{II}}\text{M}_2^{\text{I}}(\text{CrO}_4)_2$ , где  $\text{M}^{\text{II}}$  — кальций, стронций, барий или свинец,  $\text{M}^{\text{I}}$  — аммоний, калий, натрий или литий, шестиводные — аналогичные соответствующим сульфатам  $\text{M}^{\text{II}} \times$



$\text{M}^{2+}\text{CrO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , где  $\text{M}^{2+}$  — магний, никель и др., а также основные хроматы (оксихроматы) и двойные оксихроматы. При нагревании до т-ры  $450^\circ\text{C}$  практически все Х. теряют кристаллизационную воду, а при более высоких т-рах разлагаются с выделением кислорода. Монохроматы щелочных металлов разлагаются выше т-ры  $1200^\circ\text{C}$ , монохроматы щелочноземельных металлов — при более низких ( $500\text{—}1000^\circ\text{C}$ ), а монохроматы слабых оснований (меди и цинка) — при еще более низких т-рах. Бихроматы и полихроматы теряют кислород значительно легче соответствующего Х., причем бихроматы разлагаются с образованием Х. и кристаллов окиси хрома. Ионы и соответствующие Х. окрашены:  $\text{CrO}_4^{2-}$  — в желтый цвет,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  — в красно-оранжевый,  $\text{Cr}_3\text{O}_{10}^{3-}$  и  $\text{Cr}_4\text{O}_{13}^{2-}$  — в ярко-красный. Монохроматы щелочных металлов, аммония и магния хорошо растворимы в воде, Х. кальция — значительно хуже, а Х. стронция, бария, свинца и некоторых др. металлов — трудно растворимы. Растворимость бихроматов, как правило, выше растворимости монохроматов. В кислой среде Х. — сильные окислители: на холоду окисляют  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_3$  и  $\text{HI}$ , а при нагревании —  $\text{HBr}$  и  $\text{HCl}$ . Под действием сильных восстановителей Х. могут быть восстановлены в нейтральной и слабощелочной среде. Пром. способ получения окиси хрома основан на восстановлении  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  серой. Практически все выпускаемые промышленностью Х. получают из Х. натрия, к-рый, в свою очередь, получают высокотемпературным окислительным прокаливанием шихты, состоящей из хромистого железняка, кальцинированной соды и доломита. После прокаливания массу выщелачивают. Полученный раствор Х. натрия отделяют от нерастворимого остатка. Бихромат натрия получают переводом хромат-иона в бихромат серной к-той, бихромат калия — обменным разложением (конверсией) бихромата натрия хлоридом калия. Х. и бихромат аммония получают обменным разложением растворов  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  с сульфатом аммония и растворов  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  — с хлоридом или сульфа-

том аммония. Х. щелочноземельных и большинства др. металлов получают обменным взаимодействием Х. или бихроматов щелочных металлов с соответствующими солями либо осаждением из растворов солей хромовым ангидридом. Хроматы (V) редкоземельных металлов образуются при разложении оксихроматов  $\text{M}(\text{OH})\text{CrO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  при т-ре  $\sim 500^\circ\text{C}$ , хроматы (V) щелочноземельных металлов — при термическом разложении смесей Х. щелочных металлов (VI) с карбонатами, гидратами или окислами щелочноземельных металлов при т-ре  $1000^\circ\text{C}$  в среде азота. Соединения шестивалентного хрома относятся к числу ядовитых. Х. применяют для пассивирования изделий из цветных металлов, для очистки поверхности от ржавчины, как ингибиторы коррозии, в качестве пигментов (Х. свинца и основных Х. свинца, цинка и кадмия), окислителей в органическом синтезе, для получения хромовых дубителей кож (основные сульфаты хрома), в кино-и фотопромышленности и др.

Лит.: Авербух Т. Д., Павлов П. Г. Технология соединений хрома. Л., 1973; Позин М. Е. Технология минеральных солей, ч. 1—2. Л., 1974; Dilthey P., Weise J. Die Chromverbindungen. В кн.: Chemische Technologie, Bd. 2. München, 1959.

В. Н. Павлюков.

**ХРОМЕЛЬ** {от *хром* и (*ник*)ель} — сплав никеля с хромом. Пром. производство начато в 20-х гг. 20 в. Представляет собой однородный твердый раствор хрома в никеле, имеющий границированную кубическую решетку. В СССР производят Х. марок Т(ХХ9,5) (9—10% Cr, остальное — никель) и К(ХХ9) (8,5—9,5% Cr, остальное — никель). Содержание примесей в обоих сплавах: 0,3% Fe, 0,4% Si, 0,05% Mg, 0,3% Mn, 0,2% Cu, 0,002% Pb, 0,01% S, 0,3% C, 0,003% P, 0,002% Bi, 0,002% As и 0,002% Sb. Х. отличается хорошими мех. св-вами и жаростойкостью, немагнитен. Увеличение содержания хрома до 10% снижает т-ру начала плавления обоих сплавов по сравнению с чистым никелем примерно на  $10^\circ\text{C}$ . Т-ра плавления Х.  $1435^\circ\text{C}$ , плотность  $8,7\text{ г/см}^3$ , удельное электрическое сопротивление  $0,6\text{—}0,7$

ом·мм<sup>2</sup>/м, предел прочности на растяжение 60—70 кгс/мм<sup>2</sup>, относительное удлинение 35—40%,  $HV = 150—200$  (данные для сплавов в отожженном состоянии). Удельное электросопротивление  $X$ . зависит от т-ры. Так, у  $X$ . марки Т (НХ9,5) оно равно 0,612 ом·мм<sup>2</sup>/м — при т-ре 0° С; 0,745 — при т-ре 500° С и 0,835 ом·мм<sup>2</sup>/м — при т-ре 1000° С. Температурный коэфф. электросопротивления в интервале т-р 0—900° С изменяется соответственно от 0,00049 до 0,00022. Термоэдс  $X$ . марки Т (НХ9,5) в паре с платиной при т-ре холодного спая 0° С составляет от +3 (т-ра 100° С) до +32,5 мв (т-ра 1000° С). Осн. вид полуфабрикатов из  $X$ . — проволока диаметром 1—5 мм.  $X$ . марки Т (НХ9,5) применяют в термопарах типа хромель — алумель, хромель — копель и др. в качестве положительного электрода;  $X$ . марки К (НХ9) — в качестве компенсационных проводов. Хим. состав  $X$ . определяет ГОСТ 492—73. См. также *Никеля сплавы*.

Лит.: Смирягин А. П., Смирягин Н. А., Белова А. В. Промышленные цветные металлы и сплавы. М., 1974. П. В. Будберг.

**ХРОМИРОВАНИЕ** — осаждение на поверхности металлических изделий слоя *хрома*. В пром. масштабах используется с 20-х гг. 20 в.  $X$ . повышает *коррозионную стойкость*, *износостойкость*, *поверхностную твердость* и *жаростойкость* изделий, позволяет получать красивого оттенка защитно-декоративные покрытия с высоким коэфф. отражения. Кроме того,  $X$ . дает возможность восстанавливать первоначальные размеры изношенных изделий, исправлять изделия, заданные размеры к-рых нарушены при изготовлении. Перед  $X$ . изделия шлифуют, полируют, подвергают песко- или дробеструйной обработке, обезжиривают и протравливают. Затем с изделий снимают травильный шлак, их активируют (удаляют пленки окислов), промывают водой и сушат. Различают  $X$ . гальваническое (электролитическое), применяемое чаще всего для обработки изделий из углеродистой стали (рис.), реже — из меди, алюминия, цинка, магния и их сплавов, и диффу-

зионное, к-рым обрабатывают стальные и чугунные изделия. Гальванические  $X$ . осуществляют в водных растворах хромовой к-ты или в расплавленных солях, создавая защитные, защитно-декоративные либо износостойкие покрытия. Эти покрытия могут быть сплошными и пористыми. Сплошные покрытия получают, восстанавливая хром из хромовой к-ты. Наиболее распространены электролиты, состоящие из водного раствора хромового ангидрида (250 г/л) и серной к-ты (2,5 г/л) (выход по току 13—15%, т-ра 45—50° С, плотность тока 10—15 а/дм<sup>2</sup> — при нанесении декоративных покрытий, 35—75 а/дм<sup>2</sup> — при нанесении защитных покрытий); хромового ангидрида (250—400 г/л), сернокислого стронция (5—7 г/л) и кремнефтористого калия (20 г/л) (выход по току 15—18%, т-ра 50—70° С, плотность тока 40—100 а/дм<sup>2</sup> — при нанесении декоративных покрытий в саморегулирующемся электролите). Расход хромового ангидрида на создание слоя металлического хрома толщиной 1 мкм составляет 13,3 г/м<sup>2</sup>. Для создания пористых покрытий прибегают к дополнительной анодной обработке хромированных изделий в электролите такого же состава, как и тот, в к-ром осуществляется само хромирование. Поры хорошо удерживают смазку, улучшая тем самым условия эксплуатации трущихся поверхностей. Нередко (для защитно-декоративной отделки, повышения отражательной способности поверхности) слой хрома наносят на подслой меди и никеля. Чтобы повысить коррозионную стойкость, вместо непосред-

Микроструктура хромового покрытия (А) на стали марки Ст.10 (Б), × 340.



стального Х. применяя предварительное никелирование или наносят более экономичные покрытия медь — никель — хром или никель — медь — никель — хром. Блестящее или светлое покрытие создают осаждением хрома при  $t$ -ре 30—55° С; при более высокой  $t$ -ре (55—80° С) образуется «молочное» покрытие; при более низкой  $t$ -ре (менее 30° С) покрытие приобретает матовый оттенок. Качество Х. в значительной степени зависит от состава и концентрации электролита,  $t$ -ры и плотности тока.  $T$ -ра существенно влияет на количество и величину трещин в хромовом покрытии: с ее повышением количество трещин уменьшается. Поверхность осажденного хрома (толщина слоя 100—200 мкм) — шишковатая с трещинами, образующимися из-за неустойчивости гидридов хрома. Размер зерна блестящих покрытий  $(8 \div 14) 10^{-7}$  см. Для гальванического Х. изделий в крупносерийном и массовом произ-ве используют автоматы. Мелкие изделия хромируют во вращающихся колоколах и в барабанах. Толщина покрытия, зависящая от продолжительности осаждения, — от долей микрометра до нескольких миллиметров. Д и ф ф у з и о н н о е Х. проводят в твердой, жидкой или газовой среде. Твердой реакционной средой служит порошок хрома или феррохрома, смешанный с окисью алюминия, силикагелем или с белой глиной, смоченной соляной к-той. Процесс ведут при  $t$ -ре 1000—1200° С в герметических контейнерах, куда добавляют хлористый аммоний, в среде инертного газа или в вакууме ( $10^{-3}$  мм рт. ст.) в течение 10—20 ч. Насыщение стальных изделий хромом происходит вследствие диссоциации на поверхности хлоридов хрома:  $\text{CrCl}_2 + \text{Fe} = \text{FeCl}_2 + \text{Cr}$ . Содержание хрома в поверхностном слое достигает 50—60%. При Х. углеродистых сталей образуется карбидный слой  $(\text{CrFe})_{23}\text{C}_6$ , под к-рым находится эвтектоид, соответствующий альфа-твердому раствору хрома и углерода в железе. Глубина диффузионного слоя зависит от условий и режима термодиффузионного процесса. Для вакуум-диффузионного Х. используют вакуумные печи типов МПВ-3, ВВПС-10М, ОКБ-600М, ОКБ-749

и др. Жидкостное Х. осуществляют в расплаве, содержащем  $\text{NaCl}$ ,  $\text{CrCl}_2$  и феррохром, газовое Х. — пропусканием паров  $\text{CrCl}_2$  через печь с хромируемыми изделиями при  $t$ -ре 950—1050° С в течение 3—5 ч. Микроструктура и св-ва покрытий, получаемых насыщением из твердой, жидкой или газовой среды, аналогичны. Применяют также газовое хромоалитирование и газовое хромосилицирование. Хромоалитирование проводят в газовой среде, содержащей активные хлориды  $\text{CrCl}_2$  и  $\text{AlCl}_3$ , при  $t$ -ре 950—980° С. Для вакуум-диффузионного насыщения стали из сублимированной фазы используют хромоалюминиевую лигатуру (80% Cr, 20% Al). Процесс ведут при  $t$ -ре 1150—1400° С и вакууме  $10^{-2}$ — $10^{-3}$  мм рт. ст. Хромосилицирование проводят при  $t$ -ре 950—1000° С в газовой среде, содержащей хлориды  $\text{CrCl}_2$  и  $\text{SiCl}_4$ . Хромосилицированные покрытия обладают большей вязкостью и более высокой жаростойкостью, чем хромовые и силицированные. Толщина слоя зависит от продолжительности и  $t$ -ры процесса: при длительности процесса от 6 до 15 ч и  $t$ -ре 1000° С она достигает 0,1—0,3 мм. Х. применяют в машиностроении, химической, пищевой и др. отраслях пром-сти.

Лит.: Л а й н е р В. И. Защитные покрытия металлов. М., 1974.

С. И. Белоусов, В. К. Супрунчук.

**ХРОМИСТАЯ БРОНЗА** — бронза, легированная хромом. Наиболее распространена Х. б. марки БрХ0,5 (0,4—1,0% Cr, остальное — медь). Ее плотность 8,9 г/см<sup>3</sup>,  $t$ -ра плавления 1080° С, удельное электрическое сопротивление (в отожженном состоянии) 0,02 ом·мм<sup>2</sup>/м, коэфф. теплопроводности 0,8 кал/см·сек·град, модуль норм. упругости 13 800 кгс/мм<sup>2</sup>, предел текучести (после старения и холодного деформирования) 40 кгс/мм<sup>2</sup>, относительное удлинение 10—12%, относительное сужение 40—45%;  $HB = 130 \div 150$ . Х. б. отличается хорошими мех. св-вами, повышенной  $t$ -рой рекристаллизации, высокой электропроводностью, жаропрочностью, легко поддается обработке в горячем и холодном состоянии. Хром ограниченно растворим в

меди в твердом состоянии; при  $t$ -ре  $1072^{\circ}\text{C}$  его *растворимость* достигает 0,65%, резко снижаясь до 0,02% при  $t$ -ре  $400^{\circ}\text{C}$ . Примеси свинца, сурьмы и висмута ухудшают технологические св-ва сплава (см. *Технологичность*). Упрочняющая термическая обработка Х. б. состоит из *закалки* с  $t$ -ры  $1000^{\circ}\text{C}$  и последующего *отжига* при  $t$ -ре  $600^{\circ}\text{C}$  в течение 5—6 ч. После такой обработки значительно возрастают прочность и твердость сплава. Добавка серебра (до 0,2%) упрочняет сплав, особенно при повышенных  $t$ -рах. Полуфабрикаты из Х. б. изготовляют в виде листов, полос и прутков. Х. б. применяют для изготовления деталей машин, эксплуатируемых при повышенных  $t$ -рах, электродов электросварочных аппаратов, коллекторов электрических двигателей и др.

Лит.: Смирягин А. П., Смирягина Н. А., Белова А. В. Промышленные цветные металлы и сплавы. М., 1974. И. В. Будберг.

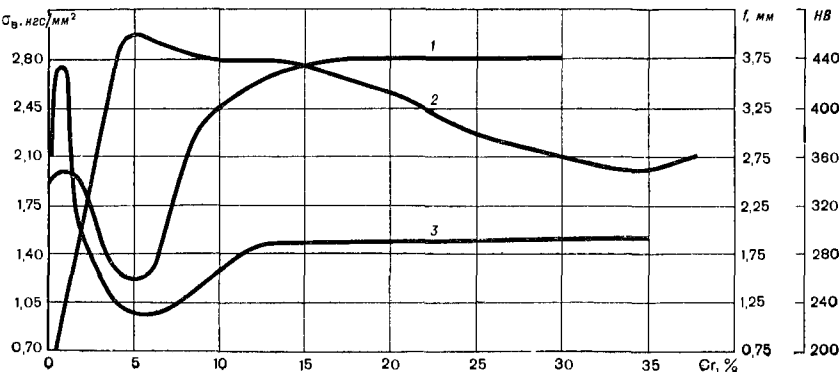
**ХРОМИСТАЯ СТАЛЬ** — сталь, легированная *хромом*. К Х. с. относятся конструкционные (цементуемые, улучшаемые, подшипниковые) и инструментальные *стали*, а также стали с особыми физ. и хим. св-вами. В зависимости от структуры их подразделяют на перлитные (см. *Перлит* в металловедении), мартенситные (см. *Мартенсит*), полуферритные и ферритные (см. *Феррит*). В конструкционных сталях хром (до 0,5%) ускоряет *науглероживание* при *цементации*, повышает (вследствие заметного измельчения зерна) *ударную вязкость*, увеличивает *прокаливаемость*. К таким сталям относятся хромистые цементуемые стали марок 15Х, 15ХА, 20Х и хромистые улучшаемые стали марок 30Х, 35Х, 38ХА, 40Х, 45Х и 50Х. Они обладают повышенной *износостойкостью* и более высокими, по сравнению с *углеродистой сталью*, прочностью и пластичностью. Из них изготовляют оси, валки, коленчатые валы, поршневые пальцы и др. изделия. В высокоуглеродистых (до 1% С) сталях хром (до 4%) способствует значительному повышению *твердости* при *закалке* (в результате образования высокодисперсных специальных карбидов), по-

сле *к-рой* они приобретают высокую износостойкость и режущие св-ва. Стали марок Х, Х05, 7Х3, 9Х и Х09 в низкоотпущенном состоянии имеют более высокие твердость и прочность, чем углеродистые стали марок У10 и У12. Такие стали используют для изготовления сверл, разверток, метчиков и штампов. Подшипниковые стали марок ШХ6, ШХ9 и ШХ15 по хим. составу приближаются к инструментальным сталям, но к ним предъявляются особые требования в отношении чистоты по *неметаллическим включениям*. Особую группу хромистых инструментальных сталей составляют стали карбидного класса, содержащие 12% Сг и 2,0—2,5% С (сталь марок Х12 и ее модификации). Они предназначены для изготовления изделий, эксплуатируемых в условиях сильного истирания и больших нагрузок при повышенной  $t$ -ре (напр., штампов, протяжек, эталонов). При легировании низкоуглеродистых (0,10—0,15% С) сталей хромом (5—10%) повышаются прочностные св-ва и *коррозионная стойкость* в некоторых химически активных средах. Стали такого типа *теплостойки* (см. *Теплостойкая сталь*), их применяют в нефтяной промышленности, в котло- и турбостроении. Хромистые стали (марки 15Х5) вследствие склонности к отпусковой *хрупкости* дополнительно легируют молибденом, вольфрамом и др. На поверхности сталей, содержащих более 12% Сг, образуются стойкие в атм. условиях защитные пленки, т. е. стали становятся *нержавеющими*. *Нержавеющие стали* марок 0Х13, 10Х13, 20Х13, 30Х13 и 40Х13 относятся к сталям мартенситного и мартенситоферритного классов. Особенностью их является способность *закаливаться* на воздухе. После *отжига* структура сталей — перлитоферритная, перлитная или перлитокарбидная в зависимости от содержания углерода. Из Х. с. изготовляют изделия, подвергающиеся действию слабоагрессивных сред, ударных нагрузок и эксплуатируемые при высокой  $t$ -ре (до  $500^{\circ}\text{C}$ ). Комплексное легирование 13%-ных Х. с. улучшает мех. св-ва. Стали, содержащие 17% Сг и небольшое количество углерода, относятся к сталям полуферритного класса, поскольку

при нагреве или охлаждении превращения происходят только в одной фазе. Св-ва таких сталей зависят от количественного соотношения *альфа-фазы* и *гамма-фазы*. Стали отличаются высокой коррозионной стойкостью во мн. средах (см. *Коррозионностойкая сталь*). Х. с. марки 12Х17 применяют для изготовления оборудования заводов по произ-ву азотной к-ты. Легируя ее ферритообразующими элементами (титаном, ниобием, молибденом), повышают стойкость к *межкристаллитной коррозии*. В Х. с. марок 15Х25 и 15Х28, содержащих 25—30% Cr, не происходят фазовые превращения при нагреве и охлаждении, вследствие чего их относят к сталям ферритного класса. Эти стали отличаются высокой коррозионной стойкостью в среде продуктов сгорания топлива, но у них низкая *жаропрочность*. Применяются для изготовления деталей хим. аппаратуры, муфелей печей, термостар и др. изделий. Марки и хим. состав конструкционных улучшаемых Х. с. приведены в ГОСТе 4543—61, подшипниковых сталей — в ГОСТе 801—60, инструментальных сталей карбидного класса — в ГОСТе 5950—51, нержавеющей сталей — в ГОСТе 5632—72.

*Лит.:* Меськин В. С. Основы легирования стали. М., 1964; Х и м у ш и н Ф. Ф. Нержавеющие стали. М., 1967; Геллер Ю. А. Инструментальные стали. М., 1975; Бабаков А. А., Приданцев М. В. Коррозионностойкие стали и сплавы. М., 1971; Гудремон Э.

Зависимость прочности (1), твердости (2) и стрелы прогиба (3) хромистого чугуна (2,5—3,15% C; 1,75—2,5% Si) от содержания хрома.



Специальные стали, т. 1. Пер. с нем. М., 1966.

Л. А. Белинская.

**ХРОМИСТЫЙ ЧУГУН** — чугун, легированный *хромом*. Различают Х. ч. низко-, средне- и высоколегированный. В зависимости от структуры металлической основы его относят к ферритному (см. *Феррит*), перлитному (см. *Перлит* в металлведении) или мартенситному (см. *Мартенсит*) классу. Хром существенно влияет на мех. св-ва чугуна (рис.). Содержание его в низколегированных Х. ч. (марок ЖЧХ-0,9; ЖЧХ-1,5 и ЖЧХ-2,5) не превышает 2,7% (табл. 1 с. 704). Такой чугун применяют в тракторной и станкостроении при произ-ве жаростойких, щелочестойких и антифрикц. отливок. Среднелегированный Х. ч. марки ИЧХ4Г7Д, плохо поддающийся мех. обработке, дополнительно легируют медью, титаном и марганцем. Из него изготавливают изделия, эксплуатируемые в условиях абразивного изнашивания. Высоколегированный Х. ч. (хромекс) марок Х28Л и Х34Л относится к чугунам ферритного класса с эвтектическими превращениями. Отличается хорошими мех. св-вами при обычной и высокой т-ре (табл. 2). Несмотря на значительную *твердость*, такой чугун удовлетворительно обрабатывается. *Плотность* его 7,3—7,4 г/см³, линейная *усадка* 1,5—1,8%.

При достаточном перегреве высоколегированный Х. ч. хорошо заполняет форму со сложным очертанием и тонкими стенками. Он склонен к *трансформации* и, следова-

тельно, к образованию горячих трещин, чему способствует также большая линейная усадка. Вследствие низкой теплопроводности и высокого модуля упругости ( $18\,000 - 22\,000$  кгс/мм<sup>2</sup>) в отливках из такого чугуна появляются большие напряжения. Высоколегированный чугун жаростоек до т-ры  $1200^\circ\text{C}$ . Мех. и спец. св-ва его улучшают дополнительным легированием. При добавлении в чугун титана (0,3—0,5%) предел прочности на изгиб повышается до 66—72 кгс/мм<sup>2</sup>, твердость — до 220—260 НВ, устраняются крупнозернистая структура и склонность к транскристаллизации. Мех. св-ва улучшают также модифицированием, вводя азот (0,2%). Сопротивление ползучести чугуна несколько повышается при добавлении никеля (1—3%) или молибдена (до 4%). Отжиг при т-ре 800—900°С приводит к сфероидизации и коагуляции карбидов, а также к снятию внутренних напряжений и улучшению обрабатываемости чугуна. Высоколегированный Х. ч. стоек только в окислительных к-тах (концентрированной азотной, серной, уксусной, фосфорной, органических), поскольку пассивирование происходит вследствие образования окисной

пленки, а также в щелочах, в растворах солей, в морской воде, в обычной среде и в среде сернистых газов. Его используют как жаростойкий чугун, изготавливая колосники, детали котлов, форсунок, поддонов и реторт, а также как абразивостойкий материал (напр., для деталей шламовых насосов, бетономешалок, классификаторов). При произ-ве высоколегированного Х. ч. применяют дешевый высокоуглеродистый феррохром. Использование такого чугуна для деталей шламовых насосов в четыре раза экономичнее применения стали марки 110Г13Л. Хим. состав и марки Х. ч. приведены в ГОСТе 2176—57.

Лит.: Александров Н. Н., Клочнев Н. И. Технология получения и свойства жаростойких чугунов. М., 1964; Габбер М. Е. Отливки из белых износостойких чугунов. М., 1972.

Б. А. Кириевский.

**ХРОМИТЫ** — соединения трехвалентного хрома, представляющие собой соли очень слабой хромистой к-ты (гидрата окиси хрома  $\text{Cr}_2\text{O}_3 \times x\text{H}_2\text{O}$ ) или двойные соединения окиси хрома с др. окислами. Встречаются Х. в виде природных минералов — хромшпинелидов, входящих в состав хромитовых руд магматического происхождения. Важнейшим минералом является хромит. Гидроокись хрома амфотерна: растворяется

Таблица 1. Химический состав хромистых чугунов

Марка чугуна	Содержание элементов, %					
	C	Si	Mn	Cr	P	S
ЖЧХ-0,9	3—3,6	1,5—2,5	До 1,0	0,7—1,1	До 0,3	До 0,12
ЖЧХ-1,5	3—3,6	1,7—2,7	До 1,0	1,2—1,9	До 0,3	До 0,12
ЖЧХ-2,5	3—3,6	2,8—3,8	До 1,0	2,0—2,7	До 0,3	До 0,12
ИЧХ4Г7Д	3—3,8	1,4—1,8	6,0—8,0	3,0—5,0	До 0,1	До 0,05
Х28Л	0,5—1,0	0,5—1,3	0,5—0,8	26—30	0,1	0,08
Х34Л	1,5—2,2	1,3—1,7	0,5—0,8	32—36	0,1	0,1

Примечание: В чугуне марки ИЧХ4Г7Д содержится до 0,5% Ni и до 0,7% Cu.

Таблица 2. Свойства хромистых (высоколегированных) чугунов

Марка чугуна	$\sigma_B$ , кгс/мм <sup>2</sup>					$\sigma_H$ , кгс/мм <sup>2</sup>	НВ
	20°С	800°С	900°С	1000°С	1100°С		
Х28Л	35	15—18	9—11	5—7	3—4	55	220—270
Х34Л	40	20—22	12—15	10—12	6—8	60	250—320

к-тах с образованием обычных солей трехвалентного хрома, а в щелочных растворах — с образованием  $X^{II}$ , т. е. солей, в к-рых трехвалентный хром входит в состав аниона. Рентгенографические исследования кристаллической структуры многочисленных  $X^{II}$ , полученных спеканием  $Cr_2O_3$  при высоких т-рах с окислами металлов, свидетельствуют об отсутствии в них ионов, являющихся производными какой-либо гипотетической кислотной формы окиси хрома. Эти соединения следует рассматривать как двойные окислы.  $X^{II}$  типа  $M^{II}O \times Cr_2O_3$  известны для меди, бериллия, магния, кальция, бария, стронция, цинка, свинца, марганца, железа, никеля и кобальта. Они имеют структуру *шпинели*, окрашены в различные цвета, нерастворимы в воде (а многие и в к-тах). К  $X^{II}$  относятся также соединения типа  $xMO \cdot yCr_2O_3$ . Известны основные  $X^{II}$  ( $y = 1, x = 2$ ) магния, кальция, цинка и железа, а также  $X^{II}$  состава  $3CaO \cdot Cr_2O_3$ ,  $4CaO \cdot Cr_2O_3$ ,  $CaO \cdot 2Cr_2O_3$ ,  $MgO \times Cr_2O_3$ ,  $3MgO \cdot 2Cr_2O_3$  и др.  $X^{II}$  типа  $M_2^{III}O_3 \cdot Cr_2O_3$  известны для редкоземельных металлов.  $X^{II}$  редкоземельных металлов имеют структуру *перовскита* с ромбическими или ромбоэдрическими искажениями пространственной решетки, окрашены в зеленый цвет. В воде и минеральных к-тах практически нерастворимы. Для большинства  $X^{II}$  щелочно- и редкоземельных металлов характерны полиморфные (см. *Полиморфизм*) превращения при высоких т-рах.  $X^{II}$  редко- и щелочноземельных металлов образуют изоморфные смеси (см. *Изоморфизм*), св-ва которых в окислительных средах существенно отличаются от св-в исходных стехиометрических хромитов. Легированный кальцием хромит лантана необратимо поглощает большое количество кислорода (0,5 г-атома кислорода на растворенный г-атом кальция). Замещение части  $La^{3+}$  на  $Ca^{2+}$  (или  $Sr^{2+}$ ) вызывает окисление некоторого числа ионов  $Cr^{3+}$  в ионы  $Cr^{4+}$ , вследствие чего повышается проводимость при комнатной т-ре на два-три порядка: от  $10^{-3}$  для  $LaCrO_3$  до  $10-10^{-1}$  ом $^{-1}$ .см $^{-1}$  для  $(La_{1-x}Ca_x)CrO_3$ , где  $x = 0,01-0,15$ .  $X^{II}$  щелочно- и редко-

земельных металлов имеют высокие т-ры плавления:  $MgCr_2O_4$  —  $2400^\circ C$ ;  $CaCr_2O_4$  —  $2170^\circ C$ ; в ряду лантаноидов т-ры плавления понижаются от  $2490$  для  $LaCrO_3$  до  $2300^\circ C$  для  $YbCrO_3$ . При т-рах порядка  $1700-1800^\circ C$   $X^{II}$  редкоземельных металлов разлагаются вследствие преимущественного испарения окиси хрома, более интенсивного в окислительных средах. Водные  $X^{II}$  щелочных металлов получают при взаимодействии гидроокиси хрома с раствором щелочи.  $X^{II}$  могут быть производными и более гидратированных форм окиси хрома  $H_{n-3}[Cr(OH)_n]$ ; известны, напр., кристаллические  $Na_3[Cr(OH)_6]$  и  $Na_5[Cr(OH)_8] \cdot 4H_2O$ . Безводные хромиты, кристаллизующиеся по типу  $Na[HF_2]$ ,  $LiCrO_2$  и  $NaCrO_2$ , получают прокаливанием смеси  $Cr_2O_3$  с карбонатами лития или натрия в виде светло-зеленых порошков.  $X^{II}$  щелочноземельных, редкоземельных и др. металлов получают спеканием или сплавлением соответствующих окислов с окисью хрома и прокаливанием соосажденных солей. Кристаллические порошки  $X^{II}$  редкоземельных металлов стехиометрического состава можно получать пирогенным синтезом из смесей солей редкоземельных металлов и хроматов и бихроматов щелочных металлов. Практическое использование определяется св-вами  $X^{II}$ : хромиты меди, магния, цинка, железа, марганца и никеля применяют в качестве катализаторов мн. органических реакций. Хромитовая руда — исходное сырье для получения соединений хрома, а также феррохрома и огнеупорных материалов.  $X^{II}$  редкоземельных металлов, в частности легированный кальцием и стронцием  $X^{II}$  лантана, являются перспективными электропроводными материалами для магнитогидродинам. генераторов, для изготовления высокотемпер. нагревателей с высокочастот. подогревом и др.

Лит.: Авербух Т. Д., Павлов Н. Г. Технология соединений хрома. Л., 1973; Föe x M. Etude des points de solidification des oxydes et des chromites de terres rares. «Comptes Rendus Hebdomadaires des Seances de l'Académie des Sciences», 1965, t. 260, № 24; Рем Г. Курс неорганической химии, т. 2. Пер. с нем. М., 1974.

В. И. Павликов.

**ХРОМОВЫЙ ПОРОШОК** — мелкие частицы *хрома* различной формы. Получают его восстановлением окиси хрома гидридом кальция (реже — восстановлением хромита карбидом кальция и хлористым натрием) и мех. измельчением электролитического хрома. Порошок особой чистоты получают т. н. йодидным способом. Для получения Х. п. восстановлением окиси хрома гидридом кальция ( $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{CaH} \rightarrow 2\text{Cr} + 3\text{CaO} + 3\text{H}_2$ ) (побочно протекает и реакция восстановления окиси хрома атомарным водородом) используют порошок зеленой окиси хрома (марок ОХ-Э и ОХ-В) и гидроксида кальция. Восстановительная реакция начинается при т-ре 200—300° С и протекает при т-ре 1150° С. Образующийся в процессе реакции спек состоит из частиц хрома (40%) и окиси кальция. После промывания водой, обогащения и обработки 3%-ным раствором соляной к-ты спек сушат и размалывают. В зависимости от размера частиц различают порошок марок ПХМ (до 125 мкм) и ПХС (до 150 мкм) (табл.). Восстановление хромита ( $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ ) карбидом кальция ( $\text{CaC}_2$ ) и хлористым натрием протекает аналогично. Порошки, полученные восстановлением, дисперсны, хорошо прессуются и спекаются. Заготовки после спекания подвергают горячей ковке, протяжке или прессованию. Для получения Х. п. мех. измельчением применяют электролитический хром марок ЭХ и ЭРХ, осаждаемый на катоде в виде губчатой массы. Электролиз расплавленных солей хрома тугоплавких металлов с использованием в качестве растворимого анода хромосодержащих компонентов протекает

при т-ре, меньшей т-ры плавления металлов. Чистота, дисперсность и форма частиц получаемого хрома зависят от т-ры и продолжительности процесса, а также от концентрации ионов хрома в электролите. Электролитический порошок обладает хорошей *текучестью* и *формуемостью*. Примеси внедрения (азот, кислород, углерод, водород) ухудшают текучесть, формуемость, уплотняемость и спекаемость порошка, охрупчивают спеченные изделия. Х. п. применяют для изготовления сварочных электродов, магн. материалов, композиционных жаропрочных и жаростойких материалов, в порошковой металлургии.

Лит.: Акименко В. Б. Свойства порошков хрома, получаемых электролизом расплавленных солей с растворимыми анодами. В кн.: Порошковая металлургия. М., 1970, Салли А. Х., Брэндз Э. Хром. Пер. с англ. М., 1971.

А. Ф. Силаев.

**ХРУПКОСТЬ** — 1) *Хрупкость материалов* — свойство твердых материалов разрушаться под действием возникающих в них механических напряжений без заметной пластической деформации. В отличие от *пластичности*, Х. м. характеризуют как неспособность материала к *релаксации* напряжений, к-рые, увеличиваясь по мере роста усилий, достигают предела *прочности*, вследствие чего в материале появляются *трещины*, и он разрушается. Идеальная Х. м. — полное отсутствие пластических сдвигов в зоне разрушения — реализуется очень редко. Считают, напр., что подобной хрупкостью обладают *алмаз, стекло и кварц* при очень низких т-рах. Такие понятия, как «хрупкий» и «пластичный» материал, к-рые обычно устанавливают на основании стандартных испытаний образцов на растяжение,

Химический состав восстановленных и электролитических хромовых порошков

Марка порошка	Содержание элементов, %									
	Cr, не менее	N	C	Fe	Ni	Si	O	S	Al	Cu
		не более								
ПХМ	98,5	0,01	0,15	0,4	0,4	0,15	—	—	—	—
ПХС	99,2	0,01	0,08	0,2	0,1	0,1	—	—	—	—
ЭХ	99,0	0,02	0,02	0,05	0,01	0,04	0,8	0,01	0,01	0,01
ЭРХ	99,8	0,007	0,01	0,05	0,01	0,04	0,008	0,003	0,01	0,01

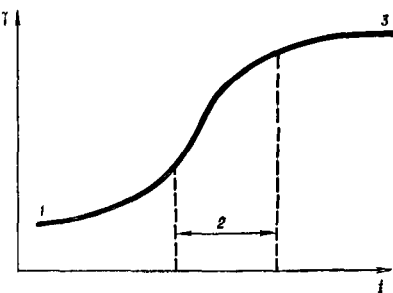


сжатие или изгиб, относится лишь к поведению материала в заданных условиях испытания (вид напряженного состояния, т-ра, среда, скорость деформирования и т. п.). При изменении же этих условий «хрупкий» материал может перейти в «пластичный», и наоборот. Так, малоуглеродистая сталь марки Ст.35 при комнатной т-ре пластична, а при т-ре  $-196^{\circ}\text{C}$  хрупка; чугун при одноосном растяжении хрупок, а при всестороннем сжатии пластичен. Вследствие этого точнее оперировать понятиями не о «хрупо́м» или «пластично́м» материале, а о хрупко́м или пластично́м его состоянии. Если материал находится в хрупком состоянии, он разрушается в результате распространения трещины нормального отрыва, т. е. когда макроскопически плоскость разрушения (распространения трещины) перпендикулярна к направлению действия макс. растягивающих напряжений, а поверхность излома достаточно гладкая. Хрупкое разрушение наиболее опасно, поскольку характеризуется высокой скоростью развития и реализуется при средних напряжениях по сечению изделия, меньших величины предела текучести, а также сопровождается, как правило, относительно небольшой общей деформацией, которая предшествует разрушению.

Очагами хрупкого разрушения являются гл. обр. наиболее напряженные объемы материала: зоны *концентрации напряжений*, в том числе

окрестности различных включений, полостей, трещин и т. п. В связи с этим состояние поверхности изделия — один из важных факторов, обуславливающих склонность к хрупкому разрушению. Испытывая материалы на склонность к такому разрушению, обычно применяют образцы с надрезами. Их испытывают на *ударную вязкость* и на *вязкость разрушения*, определяют т-ру хрупкости и др. На основе таких испытаний устанавливают зону температурного перехода или интервал критических значений охрупчивающего фактора. С этой целью строят график зависимости величины, характеризующей охрупчивающий фактор (т-ры испытания, скорости деформирования, содержания легирующего элемента, т-ры *отпуска* и т. п.), от энергии разрушения или части вязкой составляющей излома (рис.). Наличие *остаточных напряжений* растяжения повышает Х. м. Кроме того, хрупкость повышают нек-рые внутренние дефекты, напр. остроконечные включения. Их глобуляризация приводит, напр., к уменьшению концентрации напряжений около таких дефектов и, следовательно, к улучшению эксплуатационных св-в материала. Если при статических испытаниях материал разрушается со значительной пластической деформацией, а при ударных испытаниях происходит хрупкое разрушение, то говорят об *ударной хрупкости* материала. При циклическом нагружении он разрушается макроскопически по хрупкому механизму (вследствие распространения усталостной трещины). Однако в этом случае в приповерхностном слое распространяющейся трещины наблюдаются микропластические деформации. Детали машин и элементы конструкций характеризуются повышенной склонностью к хрупкому разрушению, если возникают условия, приводящие к ограничению развития пластических деформаций. Переход в хрупкое состояние в значительной степени зависит от локализации и блокировки развития пластических сдвигов в процессе деформирования материала (напр., около вершин дефектов типа трещин,

Зависимость энергии разрушения от температуры испытания материала, характеризующая его переход из хрупкого состояния в вязкое: 1 — хрупкое состояние; 2 — зона перехода; 3 — вязкое состояние.



жестких включений, частиц вторичной фазы, около *границ зерен* и *блоков структуры*). Повышению Х. м. способствуют понижение т-ры деформируемого материала (см. *Хладостойкость*), а также увеличение скорости его деформирования. Значительное влияние на Х. м. оказывают особенности кристаллического строения материала. Чем меньше число возможных плоскостей скольжения в кристаллической решетке, тем выше хрупкость. Металлы с гексагональной плотноупакованной структурой обычно склонны к хрупкому разрушению даже при комнатной т-ре (за исключением титана), а металлы с объемноцентрированной решеткой (напр., углеродистая сталь) склонны к Х. м. при понижении т-ры. Металлы с кубической гранецентрированной решеткой поддаются значительному пластическому деформированию, вследствие чего медь, алюминий, свинец и нек-рые др. металлы пластичны при весьма низких т-рах. В *монокристаллах* проявление Х. м. зависит также от ориентации плоскости скольжения по отношению к линии действия внешней силы. Так, стержень из цинка с плоскостями скольжения, направленными под углом  $45^\circ$  к оси стержня, при растяжении вдоль оси проявляет значительную пластичность (его исх. длина до разрыва увеличивается в несколько раз); если же плоскости скольжения направлены перпендикулярно к оси стержня, его разрушение является хрупким, т. е. поверхность излома (зеркально гладкая) характерна для хрупкого разрушения. В поликристаллических металлах (см. *Поликристалл*) переход в хрупкое состояние зависит также от дисперсности структуры. *Термомеханическая обработка, закалка* и отпуск изменяют физико-мех. св-ва металлов, в т. ч. и хрупкость. Так, при нек-рых режимах отпуска закаленных сталей в результате неравномерного распада пересыщенного твердого раствора углерода в альфа-железе (см. *Железо*), а также выделений вторичных фаз уменьшается пластичность. Подобное изменение пластичности проявляется, напр., в уменьшении ударной

вязкости. Такое состояние металла наз. *отпускной хрупкостью*. Повышает хрупкость металлов наличие фосфора, серы, азота, водорода и кислорода. Известна также хрупкость сталей при повышенных т-рах (см. *Красноломкость, Синеломкость*). На Х. м. значительное влияние оказывает контактирующая среда. Повышают Х. м. поверхностно-активная среда в составе различных смазок, морская вода, расплавы легкоплавких металлов, пары воды, нек-рые газы, облучение и т. п. Так, у системы цинк — ртуть т-ра хрупкого перехода равна  $160^\circ\text{C}$ , а у цинка в нейтральной среде, т. е. при растяжении таких же монокристаллов, с такой же скоростью, но без ртути, т-ра такого перехода составляет  $-70^\circ\text{C}$ . Известны и такие проявления хрупкого состояния металлов, как хрупкость водородная (металл контактирует со средой, содержащей водород, который переходит в него), сероводородная, щелочная и др. Х. м. оценивают, определяя сопротивление материала процессу распространения в нем трещины. См. также *Травильная хрупкость*. Лит.: Гуляев А. П. Термическая обработка стали. М., 1960; Касаткин Б. С. Структура и микромеханизм хрупкого разрушения стали. К., 1964; Погодин А. Алексеев Г. И. Динамическая прочность и хрупкость металлов. М., 1966; Иванова В. С. [и др.]. Усталость и хрупкость металлических материалов. М., 1968; Панасюк В. В. Предельное равновесие хрупких тел с трещинами. К., 1968; Холл У. Дж. [и др.]. Хрупкие разрушения сварных конструкций. Пер. с англ. М., 1974. В. В. Панасюк.

2) **Хрупкость минералов** — свойство минералов разрушаться под действием возникающих в них механических напряжений. Мех. напряжения в минералах вызываются внешней силой, изменениями т-ры и др., а также могут появляться после резкого снятия внешнего воздействия. В отличие от *пластичности*, Х. м. можно характеризовать как неспособность минерала к *релаксации* напряжений, к-рые увеличиваются по мере роста усилий, достигают предела *прочности*, вследствие чего в минерале появляются трещины, и он разрушается. Характер реакции минерала на возникающие в нем напряжения (пластическая деформация или хрупкое разрушение) зависит от соотношения скорости нарастания раз-

ывного компонента напряжения ( $v_n$ ) и скорости его релаксации ( $v_p$ ), связанной со скоростью движения дислокаций. Рост отношения  $v_n/v_p$  в конечном итоге приводит к нарушению сплошности. А учитывая упрочненное состояние свободной поверхности, препятствующей движению дислокаций и релаксации напряжений, она отличается и большей хрупкостью. При измерениях *микротвердости* Х. м. обычно оценивают по пятибалльной шкале Дмитриева. Есть и др. способы оценки Х.: по т. н. параметрам хрупкости, определяемым работой нарузки, при которой половина отпечатка и нагрузкой сопровождается трещинами; по т. н. суммарному баллу хрупкости, когда строят статистические кривые, отражающие зависимость между количеством трещин возле отпечатка и нагрузкой или (при склерометрическом испытании) определяют количество улавливаемых спец. аппаратурой импульсов акустической эмиссии на единицу длины царапины при данной нагрузке. Все эти способы позволяют лишь сравнительно характеризовать Х. м., важное значение приобретают данные о *вязкости разрушения* минералов. Степень проявления Х. м. зависит не только от состава и строения минерала, определяющих силы связи структурных элементов, количество и совершенство систем скольжения или двойникования, но и от условий (особенно т-ры) и режима (гл. обр. скорости) деформирования. Чтобы увеличить Х. м., мех. обработку минералов ведут с повышенной скоростью и при низких т-рах. Поэтому точнее говорить не о хрупких и пластических материалах, а о соответствующих их состояниях. Нап-

более хрупки чаще всего наиболее твердые минералы. Но зависимость эта не всегда однозначна, что обуславливается влиянием структурных особенностей минералов. Так, *алмаз, гипс и сера самородная* весьма хрупки, хотя твердости их сильно отличаются. Х. м. характеризуется *анизотропией*.

Лит.: Шрейнер Л. А. Твердость хрупких тел. М.—Л., 1949; Дмитриев С. Д. Применение прибора ПМТ-2 конструкции М. М. Хруцова и Е. С. Берковича для диагностики минералов. «Записки Всесоюзного Минералогического общества», 1949, ч. 78, в. 4; Юшкин Н. П. Механические свойства минералов. Л., 1971; Онищенко Н. Я., Поваренных А. С. Прочностная характеристика поверхности твердого тела. В кн.: Конституция и свойства минералов, в. 8. К., 1974; Онищенко Н. Я., Поваренных А. С. О хрупкости минералов, «Геологический журнал», 1974, т. 34, № 4.

Н. Я. Онищенко.

**ХРУСТАЛЬ** (греч. κρυστάλλος — кристалл) — стекло, отличающееся высоким показателем преломления, ярким блеском, прозрачностью и белизной. Художественное стеклоделие было развито уже в Древнем Риме в 1 в. н. э. Для выработки Х. применяют стекла различных составов (табл.). Наибольшее распространение получил свинцовый Х., характеризующийся высоким показателем преломления (1,54—1,58), большой плотностью и чистым звоном. Значительно реже используют высокосвинцовый Х., содержащий до 60% PbO (максимально 80%). Для окрашивания свинцового и бессвинцового Х. добавляют соединения урана и редкоземельных элементов. Х. варят в горшковых и ваннах печах. Наиболее распространены горшковые печи с

Химический состав стекол для хрусталя

Стекло	Содержание компонентов, %							
	SiO <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PbO	BaO	CaO	ZnO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O
Свинцовое	55—62	—	20—30	0—3	—	0—3	2—4	11—15
Малосвинцовое	62,5	1	18	—	—	2	4	12,5
Кальциево-натриево-калиевое	74—76	—	—	—	6—9	—	9—17	1—9
Кальциево-калиевое	74—77	—	—	—	5—6	0—2	4—9	9—14
Вариевое	58—70	—	—	10—20	—	2,5	3—10	10—16
Цинковое	65—72	2—4	—	—	—	8—14	9—18	5—10

нижним пламенем на 14—16 горшков емкостью по 300—500 кг стекломассы. Известково-натриевые стекла варят при т-ре 1460—1470° С, а свинцовые — при т-ре на 30—50° С ниже. Белизна и прозрачность Х. зависят от качества сырья. Цвет и блеск Х. улучшают обесцвечивателями (селеном, селитрой, закисью никеля, окисью кобальта). Изделия из Х. вырабатывают преим. выдуванием, реже — прессованием или прессовыванием. У хрустальных изделий

значительная толщина стенок, их украшают неглубокими матовыми рисунками, глубокими бороздами, образующими при пересечении сетку — т. н. «алмазную грань», и т. п. Высоким качеством отличается богемский Х., для выработки к-рого применяют известково-калиево-натриевое стекло. Из Х. изготовляют посуду, архитектурно-художественные и ювелирные изделия.

Лит.: Даувальтер А. Н. Хрустальные, цветные и опаловые стекла. М., 1957; Зелинский О. В., Марышев К. И. Стеклянная посуда и хрустальные изделия. М., 1964; Технология стекла. М., 1967. А. В. Косинская.

## Ц

**ЦВЕТ МИНЕРАЛОВ** — свойство, отражающее характер взаимодействия электронной структуры кристаллов того или иного минерала с видимым диапазоном электромагнитного излучения. Служит важным диагностическим признаком природных соединений. Различают цвет в штуфах, в прозрачных полированных шлифах (под микроскопом), в отраженном свете (в минераграфии), цвет черты (тонкого порошка минерала) и т. д. При визуальном определении цвет чаще всего сопоставляют с окраской известных предметов или веществ (яблочно-зеленой, кирпично-красной, индигово-синей, пурпурно-красной и т. д.). Помимо цветового тона (шкалы спектральных цветов), для характеристики Ц. м. используют также понятия, как светлота («примесь» к цветовому тону нек-рого количества белого цвета, напр. светло-голубой аквамарин, темно-синий лазурит) и насыщенность (степень отличия данного цветового тона от равного по светлоте ахроматического цвета). Обычно пользуются эталонами цветов, представляющими собой характерные окраски распространенных минералов — аметиста (фиолетовый), малахита (зеленый), киновари (красный) и др. Цвет рудных минералов характеризуется особой

шкалой цветового восприятия — оловянно-белый (арсенопирит), стальнo-серый (молибденит), железно-черный (магнетит), латунно-желтый (халькопирит), медно-красный (медь самородная) и т. д. По характеру распределения цвет бывает сплошным и однородным, зональным, неравномерным (точечным, пятнистым) и т. д. Различают в основном цвет идиохроматический (собственный), аллохроматический и псевдохроматический. Идиохроматический цвет обусловлен спектроскопическими особенностями и характером электронного взаимодействия входящих в его состав хим. элементов (видообразующих или примесных), а также наличием точечных структурных дефектов, представляющих собой неотъемлемую особенность реальных кристаллов. Этот цвет встречается чаще всего и поэтому представляет наибольший интерес как диагностический или типоморфный признак. Аллохроматический цвет вызывают мех. примеси, преим. включения окрашенных минералов, иногда — пузырьков жидкостей, газов и т. п. Так, зеленая окраска празема (разновидности халцедона) связана с включениями иглоочек актинолита или хлорита; голубая окраска синеватого кварца

(соколиного глаза) обусловлена тончайшими вростками волокнистых кристалликов *крокидолита*. Аллохроматическая природа — у цвета *яшм*, *халцедонов*, некоторых разновидностей *кальцита* и др. Псевдохроматический цвет обусловлен процессами рассеяния, преломления, интерференции и дифракции белого света, связанными с особенностями строения минер. образований (закономерным чередованием пластинок — фаз различного состава в лабрадорах и перистеритах, глобулярным строением *опалов* и т. д.) или состоянием поверхностного слоя кристаллов (различного рода цветами побежалости у борнита, халькопирита, пирита, ковеллина и др.). С физической точки зрения Ц. м. обусловлен избирательным поглощением различных участков видимой области спектра. Характер этого поглощения определяется особенностями электронной структуры соединения и в общем случае применяется для систематики цвета по типам оптического поглощения (типам оптических спектров, попадающих в видимую область). В соответствии с ними выделяют пять типов цвета. К первому типу относится цвет металлических и ковалентных соединений (самородных металлов, *арсенидов*, *антимонидов*, *сульфидов* и их аналогов), связанный с межзонными оптическими переходами, обуславливающими положение фундаментальной полосы в видимой области спектра или наличие в этой области максимумов отражения. Второй тип — цвет ковалентных соединений (примесных полупроводников), обусловленный оптическими переходами с участием локальных донорных и акцепторных энергетических уровней примесных атомов (цвет *сфалерита*, *алмаза* и др.). К третьему типу относится цвет, обусловленный процессами переноса заряда — электронными переходами между различными ионами, в т. ч. между металлом и окружающими его анионами (лигандами) и между разнозарядными ионами металлов (спектры переноса заряда). Цвет этого типа — у минералов трехвалентного железа (перенос заряда  $O^{2-} \rightarrow Fe^{3+}$ ), у минералов, содержащих одновременно разнозарядные ионы

$Fe^{2+}$  и  $Fe^{3+}$  (аквамарины, *кордиерита*, щелочных *амфиболов*, *вивианита* и др.),  $Ti^{3+}$  и  $Ti^{4+}$  (дравита, *андалузита*, мн. титаносиликатов),  $Pb^{2+}$  и  $Pb^{4+}$  (*сурика*) и т. д. Четвертый тип — цвет, связанный с хромофорами св-вами ионов переходных металлов (титана, ванадия, хрома, марганца, железа, кобальта, никеля, меди), лантанидов и *актиноидов* и обусловленный электронными переходами между расщепленными кристаллическим полем *d*- и *f*-уровнями ионов металла. Такой тип цвета наиболее распространен, поскольку эти хромофоры — не только распространенные видообразующие элементы (железо, марганец, медь, уран), но и наиболее характерные для минералов изоморфные примеси (железо, хром, ванадий, марганец, медь и др.). К пятому типу относится радиационный цвет, связанный с образованием (под действием естественной ионизирующей радиации) электроннодырочных центров окраски, возникающих в реальных кристаллах с различными структурными и примесными дефектами. Отличительная особенность этого типа цвета — способность к обесцвечиванию при нагреве до  $t \sim 400-500^\circ C$  и восстановлению при облучении высокоэнергетичными частицами или квантами. Радиационными являются синий цвет *галита*, *флюорита*, *содалита*, кальцита, *барита*, целестина, желтая и дымчатая окраска кальцита, *топаза*, кварца и др. Экспериментальное исследование природы Ц. м. представляет значительный научный и практический интерес, помогая судить о тонких структурно-химических и генетических особенностях минералов, синтезировать высококач. аналоги природных самоцветов. Ц. м. имеет также значение для определения ценности самоцветов, цветных и декоративных м-лов, драгоценных камней. См. также *Минераграфический анализ*.

Лит.: Бетехтин А. Г. Минералогия. М., 1950; Лазаренко Е. К. Курс минералогии. М., 1971; Марфунин А. С. Введение в физику минералов. М., 1974; Платонов А. Н. Природа окраски минералов. К., 1976.

А. Н. Платонов.

**ЦВЕТА КАЛЕНИЯ МЕТАЛЛА** — цвета поверхности металла, нагретого до определенной т-ры. При т-ре 500—520° С неосвещенный металл светится очень слабо. Т-ре нагрева 600° С соответствует темно-бурый цвет свечения, 650° С — буро-красный, 700° С — темный вишнево-красный, 750° С — вишнево-красный, 800° С — светлый вишнево-красный, 850° С — красный, 900° С — светло-красный, т-ре 950° С — оранжевый, 1000° С — желтый, 1050° С — светло-желтый, 1100° С — бело-желтый, выше т-ры 1200° С — белый различной яркости. Точность определения т-ры нагрева металла по цвету каления недостаточно высока, поскольку зависит от внешнего освещения и от качества зрения. При термической обработке т-ру нагрева металла по цвету каления определяли до изобретения оптического пирометра. Лит.: Раевская М. А. Д. К. Чернов и наука о металлах. Рекомендательный список литературы. М., 1954.

А. К. Шурин.

**ЦВЕТА ПОБЕЖАЛОСТИ** — радужные цвета поверхности материала. Появляются при образовании тонких пленок в результате изменения (напр., окисления) поверхностного слоя. Так, при низком или среднем отпуске стали в окислительной среде (напр., на воздухе) на поверхности образуются пленки окислов, толщина к-рых увеличивается с повышением т-ры нагрева и продолжительности выдержки. Появление Ц. п. связано с интерференцией белого цвета в этих пленках, вследствие чего погашаются лучи той или иной длины волны. По Ц. п. можно судить о т-ре нагрева и продолжительности выдержки изделия при этой т-ре, поскольку длина волны погашенного луча зависит от толщины пленки. При нагреве в течение нескольких минут на поверхности железа и легированной углеродистой стали появляется Ц. п.: слабо-желтый — при т-ре 215° С, светло-соломенный — 220° С, светло-желтый — 230° С, тускло-желто-соломенный — 235° С, соломенный — 240° С, густо-соломенный — 250° С, желтовато-коричневый — 255° С, коричневый — 265° С, коричнево-пурпурный — 270° С, пурпурный —

280° С, темно-пурпурный — 285° С, светло-синий — 290° С, синий — 300° С, фиолетовый с зеленым оттенком — при т-ре 330° С. На поверхности легированных сталей те же цвета появляются при нагреве до более высоких т-р. Ц. п. наблюдают и на поверхности некоторых минералов. Так, для борнита  $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$  (т. н. «пестрой руды») характерны яркие фиолетовые и синие цвета, для халикопирита  $\text{CuFeS}_2$  — желтые или пестрые, для антимонита  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  — темно-синие. По Ц. п. можно приблизительно установить т-ру нагрева стальных изделий, однако при термической обработке сталей эту т-ру с большей точностью определяют различными термометрами, термопарами и т. н.

Лит.: Д. К. Чернов и наука о металлах. Л.—М., 1950; Болховитинов Н. Ф. Металловедение и термическая обработка. М., 1965; Миловский А. В. Минералогия и петрография. М., 1973.

А. К. Шурин.

**ЦВЕТНОЙ МЕТОД ДЕФЕКТОСКОПИИ** — метод дефектоскопии, основанный на физико-хим. взаимодействии специальных красителей с поверхностью изделия; разновидность капиллярной дефектоскопии. По методу цветной дефектоскопии на очищенную поверхность изделия наносят 1%-ный раствор красителя («Судан IV») в смеси топлива Т-1 (80%) с бензолом (20%). Затем промытую бензином поверхность смазывают тонким слоем проявляющего раствора — 5%-ного раствора цинкового белила в смеси коллодия на ацетоне (60%) с бензолом (40%). Через 15—20 мин на белом фоне проявляются яркие полосы или пятна, соответствующие дефектам изделия. Отличающийся высокой чувствительностью, Ц. м. д. применяют при профилактических осмотрах авиационной техники, нагруженных узлов различных машин и т. п.

Лит.: Денель А. К. Дефектоскопия металлов. М., 1972. Ат. М. Шалаев. **ЦЕЗИЙ** (Caesium; от лат. caesius — голубой), Cs — хим. элемент I группы периодической системы элементов; ат. н. 55, ат. м. 132,9054. Серебристо-белый металл. В соединениях проявляет степень окисления +1. Природный Ц. состоит из стабильного изотопа  $^{133}\text{Cs}$ . Получены 22 радиоактивных изотопа, из к-рых наибольшее практическое применение находит

электрон  $^{137}\text{Cs}$  с периодом полураспада 27 лет. Ц. открыли (1860) нем. химик Р. В. Бунзен и нем. физик Г. Р. Кирхгоф при изучении спектра солей щелочных металлов, полученных из воды Дюркгеймского минерального источника. Металлический Ц. впервые получил (1882) К. Сеттерберг электролизом расплава смеси цинида цезия и бария. Ц. относится к редким элементам. Содержание его в земной коре  $3,7 \cdot 10^{-4}\%$ . В природе из-за большой активности в свободном состоянии не встречается. Ц. обнаружен в составе 78 минералов; наибольшее количество его содержится в цезиевых минералах: поллуките (до 36%  $\text{Cs}_2\text{O}$ ), воробьевите и авогадрите (до 7,5%  $\text{Cs}_2\text{O}$ ). В небольших количествах (от 0,004 до 0,001% и меньше) содержится во мн. горных породах: *базальтах, гранитах, диабазе, сенитах, нефелинах, слюдах, полевых шпатах, известняках, глинистых сланцах* и др. Основные источники получения Ц.: поллукит, лепидолит, карналлит, рапа соленых озер, рассолы и грязи морского типа. Кристаллическая решетка Ц. объемноцентрированная кубическая с периодом  $a = 6,05 \text{ \AA}$  (т-ра —  $175^\circ \text{C}$ ).

Атомный радиус  $2,65 \text{ \AA}$ , ионный радиус  $\text{Cs}^+$  равен  $165 \text{ \AA}$ . Плотность  $1,9039$  (т-ра  $0^\circ \text{C}$ ) и  $1,880 \text{ г/см}^3$  (т-ра  $26,85^\circ \text{C}$ );  $t_{\text{пл}} 28,60^\circ \text{C}$ ;  $t_{\text{кип}} 685,85^\circ \text{C}$ ; ср. коэфф. линейного расширения (в интервале т-р  $0-26^\circ \text{C}$ )  $9,7 \cdot 10^{-5} \text{ град}^{-1}$ ; коэфф. теплопроводности (т-ра  $28,5^\circ \text{C}$ )  $0,04-0,065 \text{ кал/см} \cdot \text{сек} \cdot \text{град}$ ; теплоемкость ср  $7,24$  (т-ра  $0^\circ \text{C}$ ) и  $7,69 \text{ кал/г} \cdot \text{атом} \cdot \text{град}$  (т-ра  $25^\circ \text{C}$ ); удельное электрическое сопротивление  $18,30$  (т-ра  $0^\circ \text{C}$ ) и  $21,25 \text{ мком} \cdot \text{см}$  (т-ра  $26,85^\circ \text{C}$ ). Металлический Ц. парамагнитен. Ц. — мягкий пластичный металл. Твердость по шкале Мооса 0,2;  $HV = 0,015$ ; модуль норм. упругости  $175 \text{ кгс/мм}^2$ ; сжимаемость при комнатной т-ре  $7,0 \cdot 10^{-5} \text{ кгс/см}^2$ . Металлический Ц. отличается самой высокой реакционной способностью среди щелочных элементов. На воздухе мгновенно окисляется с воспламенением, образуя перекись и надперекись. С водородом при т-ре  $200-350^\circ \text{C}$  и давлении  $50-100 \text{ ат}$  обра-

зует гидрид  $\text{CsH}$  — белое кристаллическое вещество, воспламеняющееся во влажном воздухе, в среде хлора и фтора. С кислородом, в зависимости от условий окисления, дает: окись  $\text{Cs}_2\text{O}$  — красно-коричневые кристаллы, расплывающиеся на воздухе; перекись  $\text{Cs}_2\text{O}_2$  — гигроскопичные кристаллы желтоватого цвета; надперекись  $\text{CsO}_2$  — желтые кристаллы, при т-ре выше  $180^\circ \text{C}$  изменяющие цвет на оранжевый; озонид  $\text{CsO}_3$  — мелкокристаллический оранжево-красный порошок; гидроокись  $\text{CsOH}$  — белое кристаллическое вещество, быстро расплывающееся на воздухе. Ц. непосредственно соединяется с галогенами (с воспламенением), образуя *галогениды*  $\text{CsF}$ ,  $\text{CsCl}$ ,  $\text{CsBr}$  и  $\text{CsI}$  — бесцветные кристаллы, хорошо растворимые в воде и мн. органических растворителях. В жидком азоте при электр. разряде между электродами из Ц. получают нитрид  $\text{Cs}_3\text{N}$  — гигроскопический малоустойчивый порошок серовато-зеленого или синего цвета. Азид  $\text{CsN}_3$  — желто-белые кристаллы. Известны соединения Ц. с серой, селеном и теллуром — *халькогениды*. С серой Ц. образует сульфид  $\text{Cs}_2\text{S}$  — растворимый в воде темно-красный кристаллический порошок. Кроме того, получены ди-, три- и пентасульфиды. Ц. с селеном и теллуром образует кристаллические соединения: белый порошок селенида  $\text{Cs}_2\text{Se}$  и светло-желтый порошок теллурида  $\text{Cs}_2\text{Te}$ , разлагающиеся на воздухе. С кремнием образует силицид  $\text{CsSi}$  — кристаллическое вещество желтого цвета, воспламеняющееся на воздухе; при взаимодействии с водой воспламеняется со взрывом. Известны соединения Ц. с фосфором — *фосфиды*. При замене водорода в неорганической к-те на Ц. получают соответствующие соли: сульфат, нитрат, карбонат и др. Со мн. металлами, включая щелочные, Ц. образует сплавы и интерметаллические соединения, из к-рых наиболее важны соединения с висмутом, сурьмой, золотом и ртутью. В реакциях с неорганическими соединениями Ц. ведет себя как сильный восстановитель. С двуокисью углерода и четыреххлористым углеродом взаимодей-

ствуется со взрывом. Металлический Ц. получают в основном, действуя на соли Ц., напр. на галогениды, магнием или кальцием при высоких температурах в вакууме. Для получения Ц. применяют также электрохимический способ, по к-рому при электролизе, напр., CsCl на жидком свинцовом катоде получают свинцовоцезиевый сплав, из к-рого Ц. удаляют вакуумной дистилляцией. Небольшие количества Ц. получают восстановлением его хромата ( $Cs_2CrO_4$ ) порошкообразным цирконием при  $t$ -ре  $650^\circ C$  или разложением  $CsN_3$  при  $t$ -ре  $390-395^\circ C$  в вакууме. Области применения металлического Ц. многочисленны. Его используют в фотоэлементах; в фотоэлектронных умножителях, предназначенных для сцинтилляционных счетчиков, астронавигационных приборов, спектрометров, для детекторов излучения в лазерных системах; в электронно-оптических преобразователях, используемых в приборах ночного видения; в передающих электроннолучевых трубках. Ц. применяют в качестве *геттера* для поглощения остаточных следов воздуха при произ-ве вакуумных радиоламп. Он находит применение в тиратронах тлеющего разряда, в атомных стандартах — наиболее точных эталонах промежутков времени. Погрешность атомных часов с цезиевым источником составляет  $1$  сек за 4000 лет. Пары Ц. используют в оптических квантовых генераторах — газовых лазерах. Добавки Ц. к инертному газу в магнетогидродинамических генераторах позволяют ионизировать газ при температурах примерно в два раза меньших, чем без этих добавок. Ц. используют в термоэмиссионных преобразователях, предназначенных для непосредственного превращения тепла в электр. энергию; в ионных ракетных двигателях для космических летательных аппаратов. Ц. нашел применение в новой отрасли электроники — плазменной электронике СВЧ, а также в цезиевых лампах, превосходящих по своей интенсивности др. источники света.

Лит.: Перельман Ф. М. Рубидий и цезий. М., 1960; Шпильрайн Э. Э.

Ильдр. Теплофизические свойства щелочных металлов. М., 1970; Коган Б. И., Названова В. А., Солодов Н. А. Рубидий и цезий. М., 1971; Справочник химика, т. 1. Л., 1971; Некрасов Б. В. Основы общей химии, т. 2. М., 1973; Рем и Г. Курс неорганической химии, т. 1. Пер. с нем. М., 1972. П. П. Пущачевич.

**ЦЕМЕНТ** (лат. *caementum* — щебень, битый камень) — минеральный вяжущий материал, обладающий гидравлическими свойствами — способностью при смешивании с водой твердеть в воздушной и водной средах с повышением или сохранением прочности. Полуфабрикатом Ц. является цементный клинкер, получаемый обжигом до спекания или сплавления смеси карбонатных и глинистых пород. Карбонатный компонент — окись кальция, глинистый компонент — кремнезем, глинозем и окислы железа. При обжиге сырьевой смеси в клинкере образуются силикаты кальция (трехкальциевый — *алит*, двухкальциевый — *белит*), алюминаты кальция, алюмоферриты и ферриты кальция перем. состава. Природная сырьевая смесь карбонатного и глинистого компонентов должна обеспечить определенное соотношение кремнеземистого и глиноземного модулей. Для корректирования их в смесь вводят добавки: железосодержащие — пиритные огарки, коллоидную пыль, отсеиваемую железной руды; глиноземсодержащие — глины, богатые глиноземом, бокситы, *каолин*; кремнеземистые — кварцевые пески, *опоку*, *трепел*. Количество добавок не превышает  $0,09$  т на  $1$  т клинкера. Ц. получают тонким помолом цементного клинкера с гипсом или др. добавками или смешиванием тех же компонентов, измельченных раздельно. При затворении водой Ц. образует пластичное удобообрабатываемое тесто, к-рое на воздухе и в воде постепенно уплотняется и теряет пластичность. Процесс первоначального уплотнения цементного теста наз. *схватыванием*. Схватившееся цементное тесто с течением времени становится более прочным, твердеет, образуя камневидное тело. Процесс схватывания и твердения цементного теста происходит вследствие *гидратации* составляющих минералов с образованием водных соединений гидросиликатов, гидроалюминатов и гидроферритов кальция. Гидратные новообразования совместно с гидра-



пирроушими клинкерными частицами создают рыхлую коагуляционную структуру, в к-рой протекают процессы кристаллизации гидроалюминатов кальция; при этом образуются кристаллические сростки, пронизывающие коагуляционную структуру и вызывающие схватывание цемента. Началом схватывания считается начало процесса потери пластичности. Конец схватывания — переход в плотное (хотя и непрочное) состояние. Нарастание прочности при твердении определяется медленным процессом кристаллизации гидросиликатных составляющих цементного камня. Для регулирования (замедления) сроков схватывания цементного теста при помоле клинкера вводят гипс (3—6%). Гипс в процессе гидратации химически связывает трехкальциевый алюминат, превращая его в гидросульфалюминат кальция. Ускорение процесса твердения и повышение прочности цементного камня достигается термическим воздействием при твердении (пропариванием, электр. прогревом) или введением хим. добавок. Скорость нарастания прочности цементного камня зависит от минералогического состава, тонкости помола, водоцементного отношения и т-ры окружающей среды. Ц. производят на специализированных заводах, где осуществляют дробление, сушку, помол и перемешивание сырьевой смеси, ее обжиг (до спекания, редко до плавления) и тонкий помол обожженного цементного клинкера с соответствующими добавками. В качестве активных добавок применяют горные породы осадочного и вулканического происхождения, к к-рым относятся опока, *диатомит*, вулканические *туфы*, *трасы*, *пемза* и др. Искусственные активные добавки — доменные гранулированные *шлаки*, топливные *золы*, кремнеземистые отходы и др. Инертными добавками и низкामодулем основности, служат природные материалы — *известняки*, *пески* и т. п., искусственными — кирпичный бой, обожженная глина и др. (см. также *Добавки в строительные материалы*). Готовый Ц. выдерживают до охлаждения в силосных емкостях, где его предварительно маркируют. К Ц. предъявляют требования в отношении состава,

сроков схватывания, тонкости помола, определяемой удельной поверхностью, равномерности изменения в объеме, прочности на сжатие (марки), разрыв и изгиб, быстроты твердения. Для спец. видов Ц. установлены дополнительные требования, касающиеся *водопоглощения*, *морозостойкости*, *водонепроницаемости* (см. *Водонепроницаемость*), *объемной деформации*, прочности сцепления с др. твердыми телами, *коррозионной стойкости* в отношении сульфатной или магниевой агрессивности, *трещиностойкости*, величины *усадки* и расширения при твердении, *цвету* и т. д. Наиболее распространенный вид Ц. — *портландцемент*, состоящий гл. обр. из высокоосновных силикатов кальция. Его отличительной особенностью является быстрое нарастание прочности, водостойкость в пресной воде, морозо- и атмосферостойкость. Портландцемент применяют для изготовления монолитных и сборных железобетонных конструкций, при проведении бетонных работ, в аэродромном строительстве, для произ-ва асбестоцементных изделий и пр. (см. также *Портландцемент*). К другим видам Ц. относятся глиноземистый, расширяющийся, декоративный, напрягающий, тампонажный, кислотостойкий. Глиноземистый Ц. состоит гл. обр. из низкоосновных алюминатов кальция. Отличается медленным нарастанием прочности после трех суток твердения, большой экзотермией при твердении. Применяется в произ-ве огнеупорных бетонов и растворов, при проведении работ в условиях низких т-р и пр. (см. также *Глиноземистый цемент*). Расширяющийся Ц. способен в процессе схватывания и твердения расширяться, что связано с образованием быстрораствущих кристаллов гидросульфалюминатов кальция на определенной стадии развития кристаллизационной структуры твердеющего цементного камня. Отличается водонепроницаемостью, морозостойкостью и коррозионной стойкостью. Применяется при изготовлении железобетонных конструкций и деталей с применением тепловлажностной обработки (см. также *Расширяющийся*

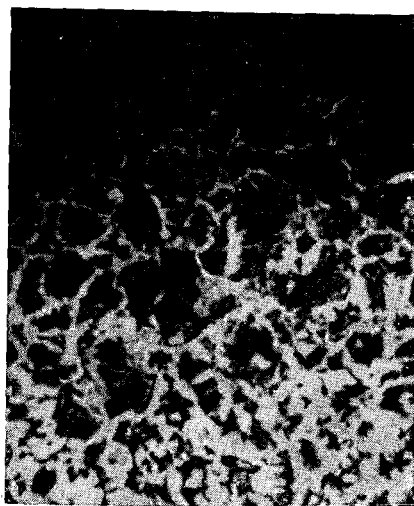
**цемент).** Декоративный Ц. отличается от обычного декоративностью, широкой гаммой цветов и чистотой их тона. Используется для отделки зданий и сооружений, изготовления строительных и архитектурных деталей и т. п. (см. также *Декоративный цемент*). Напрягающий Ц., расширяясь после затвердевания, вызывает напряжение арматуры железобетонных конструкций. Применяется для изготовления бетонных труб, тубингов для метро, покрытия дорог и аэродромов и т. п. (см. также *Напрягающий цемент*). Тампонажный Ц. образует при смешивании с водой подвижную суспензию, превращающуюся со временем в камневидное тело. Используется гл. обр. для цементирования нефтяных и газовых скважин (см. также *Тампонажный цемент*). Кислотостойкий Ц. — бесклнкерный порошкообразный материал, превращающийся после затворения в прочное камневидное тело, способное противостоять действию большинства минер. и нек-рых органических к-т. Получают его смешиванием раздельно измельченных кварцевого песка и кремнефтористого натрия и последующим затворением водным раствором силиката натрия (растворимым стеклом). Применяют в качестве цементирующего вещества при обкладке корпусов хим. аппаратуры, оборудования или строительных деталей, для изготовления кислотостойких растворов и бетонов. Св-ва Ц. регламентируются ГОСТами 6269—63, 3476—74.

Лит.: Юнг В. Н. [и др.]. Технология вяжущих веществ. М., 1952; Торопов Н. А. Химия цементов. М., 1956; Справочник по производству цемента. М., 1963; Вутт Ю. М. Технология цемента и других вяжущих материалов. М., 1964; Рояк С. М., Рояк Г. С. Специальные цементы. М., 1969.

Ю. А. Гриненко.  
**ЦЕМЕНТАЦИЯ** — диффузионное насыщение углеродом поверхностного слоя стальных изделий. Придает изделиям высокую поверхностную *твердость*, *износостойкость* и повышенную усталостную *прочность*, сохраняя вязкой сердцевину. Осуществляется *науглероживанием* поверхностного слоя малоуглеродистой стали до  $0,8 \div 1,1\%$  С с последующей тер-

мообработкой, в результате к-рой цементированный слой приобретает структуру *мартенсита* или *мартенсита с карбидами* (рис.). Глубина науглероженного слоя 0,5—2,0 мм. Ц. проводят в твердых, газовых или жидких средах — карбюризаторах. Ц. в твердых карбюризаторах заключается в нагреве изделий в смеси зерен древесного угля (дубового или березового), каменноугольного полу-

Микроструктура цементованной стали марки Ст. 15: после цементации и медленного охлаждения (вверху) и после цементации и закалки,  $\times 200$ .



кокса, торфяного кокса и активизаторов, или ускорителей, — углекислого бария ( $\text{BaCO}_3$ ) и кальцинированной соды ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ). Часто применяют карбюризатор из древесного угля, углекислого бария (20—25%) и углекислого кальция (3,5%), предотвращающего спекание частиц карбюризатора. Рабочая смесь для Ц. состоит из свежего карбюризатора (25—35%) и карбюризатора отработанного (65—75%); углекислого бария в такой смеси содержится 5—7%. Процесс ведут в стальных, плотно закупоренных ящиках при т-ре 900—950° С. Содержащийся в них кислород воздуха при нагреве с углем образует окись углерода, к-рая при наличии железа диссоциирует по реакции  $2\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{C}_{\text{атом}}$ . Добав-

ление углекислых солей способствует активизации и обогащению карбюризатора окисью углерода:  $\text{BaCO}_3 + \text{C} \rightarrow \text{BaO} + 2\text{CO}$ . Более совершенна газовая Ц., осуществляемая с помощью природного газа ( $\text{CH}_4$ ), пропан-бутановых смесей, подвергнутых спец. обработке, а также жидких углеводородов (керосина, синтина, спирта и др.). Осн. реакцией, обеспечивающей науглероживание, является диссоциация метана:  $\text{CH}_4 \rightarrow 2\text{H}_2 + \text{C}_{\text{атом}}$ . Процесс чаще всего ведут в шахтных печах периодического действия или в муфельных и безмуфельных печах, действующих непрерывно. Газовая среда в шахтных печах образуется из жидких углеводородов, каплями подаваемых в печь. В муфельных (безмуфельных) печах используют эндотермическую контролируемую среду, добавляя природный газ, что позволяет регулировать ее науглероживающую способность. Для получения науглероженного слоя глубиной 0,7—1,5 мм при т-ре 930° С процесс в муфельных (безмуфельных) печах ведут 6—12 ч, а в шахтных печах 3—10 ч. Ускоряют процесс повышением т-ры до 1000—1050° С, если необходимо обработать наследственно мелкозернистые стали. Реже применяют Ц. в жидкой среде: в расплаве (т-ра 880—900° С) кальцинированной соды и поваренной соли с добавкой карборунда (6—10%). Для повышения твердости науглероженные изделия подвергают *закалке* на мартенсит и низкотемпера-

турному *отпуску* при т-ре 160—180° С. После термической обработки твердость поверхностного слоя повышается до 58—65 HRC, а твердость сердцевины составляет 20—35 HRC. Часто Ц. подвергают не все изделие, а только рабочую часть поверхности. Чтобы защитить участки, не подлежащие упрочнению, применяют электролитическое *меднение* (толщина слоя 0,02—0,04 мм) или обмазывают их смесью, приготовленной из огнеупорной *глины*, *песка*, *асбеста* и *жидкого стекла*. К Ц. прибегают при изготовлении шестерен, осей, валов, червяков, редукторов, калибров и др. изделий.

Лит.: Минкевич А. Н. Химико-термическая обработка металлов и сплавов. М., 1963; Лахтин Ю. М., Леонтьев В. П. Материаловедение. М., 1972. А. В. Белоцкий.

**ЦЕМЕНТИТ** — структурная составляющая сталей и чугунов, представляющая собой химическое соединение железа с углеродом. Ц. — наиболее устойчивый карбид железа ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ), содержащий 6,67% С. Образуется при охлаждении *железоуглеродистых сплавов*, если кристаллизация происходит в соответствии с метастабильной *диаграммой состояния железа — углерод* (железо — цементит). В зависимости от условий образования различают Ц. первичный, к-рый выделяется при затвердевании расплава, Ц. вторичный, образ. из аустенита, и Ц. третичный, возникающий вследствие выделения углерода из феррита. Ц. (рис. с. 718) — составляющая *перлита*, *сорбита*, *троостита* и *ледебурита*. Кроме того, Ц. образуется в процессе *отпуска* закаленной на *мартенсит* стали из метастабильных карбидных фаз и в результате взаимодействия при повышенной т-ре углерода, связанного на ранних стадиях отпуска со структурными несовершенствами, с железом. При нагреве железоуглеродистых сплавов Ц. растворяется в феррите (линия PQ диаграммы состояния *железо — углерод*). В заэвтектоидных сталях и чугунах после образования при нагреве аустенита эвтектоидного состава происходит образование вторичного Ц. (линия SE

диаграммы состояния железо — цементит). В процессе пластического деформирования стали пластинчатый Ц. частично распадается на феррит и углерод. Кристаллическая решетка Ц. орторомбическая. Элементарная ячейка решетки содержит 12 атомов железа и четыре углерода. Периоды решетки:  $a = 4,5144 \text{ \AA}$ ,  $b = 5,0787 \text{ \AA}$  и  $c = 6,7297 \text{ \AA}$ . По некоторым признакам Ц. близок к *внедрения фазам*. Он образует *твердые растворы замещения*; углерод в нем может замещаться азотом или кислородом, железо — марганцем, хромом и вольфрамом (легированный Ц.). Ц. — метастабильная фаза, распадающаяся при соответствующих условиях на железо и графит. Дисперсионная, форма кристаллов Ц., их кристаллоструктурная связь с ферритной основой в значительной мере определяют прочность и пластические св-ва железоуглеродистых сплавов после различной термической и комбинированной обработки. Твердость Ц.  $1000 \text{ кгс/мм}^2$ , он очень хрупкий, удлинение при разрушении в процессе испытания на разрыв практически не наблюдается. Т-ра плавления  $\sim 1600^\circ \text{C}$ ; при нагреве до высокой т-ры распадается на аустенит и графит. Ц. ферромагнитен, *Кюри точка*  $210\text{—}215^\circ \text{C}$ .

*Лит.:* Богачев И. Н. Металлография чугуна. Свердловск, 1962; Гуляев А. П. Металловедение. М., 1966; Григорович В. К. Электронное строение и термодинамика сплавов железа. М., 1970.

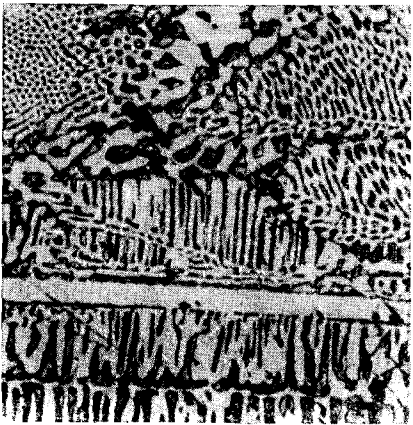
М. В. Белоус.

**ЦЕМЕНТНЫЙ БЕТОН** — бетон, получаемый в результате твердения смеси, состоящей из *цемента* (вяжущего материала), *заполнителей* и *воды*. Кроме *портландцемента* и его разновидностей, в качестве вяжущего материала применяют *шлакопортландцемент*, *пуццолановый портландцемент*, *глиноземистый цемент* и др. клинкерные цементы. Различают Ц. б. особо тяжелые, тяжелые, легкие и особо легкие (см. *Тяжелый бетон*, *Легкий бетон*). Для Ц. б. регламентируют показатели прочности па сжатие и изгиб, к-рые определяют, испытывая образцы после 28 суток твердения в стандартных (т. н. нормальных) условиях. Прочность

Ц. б. зависит от активности цемента, водоцементного отношения, вида и св-в заполнителей, плотности укладки, условий и продолжительности твердения. Приближенно считают, что прочность Ц. б. в нормальных условиях нарастает прямо пропорционально логарифму времени твердения в сутках. Твердение Ц. б. ускоряют введением добавок-ускорителей (см. *Добавки в строительные материалы*) или тепловлажностной обработкой отформованных изделий и конструкций. Помимо главного показателя качества Ц. б. — прочности, важными его свойствами являются объемная масса, *водопоглощение*, *водонепроницаемость* (см. *Водонепроницаемость*) и *морозостойкость*. К специальным Ц. б., обладающим особыми св-вами, относятся *гидротехнический бетон*, *жаростойкий бетон*, *бетон декоративный* и др. Бетонную смесь приготавливают в бетономешалках различных типов, укладывают ее вибрированием, вибропрессованием и др. методами. Ц. б. применяют для изготовления монолитных бетонных и железобетонных несущих, ограждающих и др. конструкций, а также для произ-ва сборных бетонных и железобетонных изделий и конструкций для всех отраслей строительства.

*Лит.:* Калишук О. Л. Технология бетона. К., 1969; Слободяник И. Я. Строительные материалы и изделия. К., 1973. II. А. Пашков.

Цементит (белая составляющая) в структуре чугуна.  $\times 500$ .



прочными в одном направлении, чем в другом, — жисмондин, томсонит, гоннардит, гарронит, патролит, сколецит, эдингтонит, мезолит, ломонит, югаваралит, эрионит, морденит, ашкрофтин, эрионит, дакиардит, маунтинит и родзит. Ц. кристаллизуются в основном в моноклинной, тригональной и ромбической сингониях, изредка в кубической (фожазит), тетрагональной (эдингтопит) и гексагональной (эрионит). Плотность 2,1—2,5 г/см<sup>3</sup>. Твердость 3,5—5,5. Чистые Ц. бесцветны, природные могут быть окрашены тонкорассеянными минер. включениями (см. Цвет минералов). Блеск стеклянный, иногда перламутровый (см. Блеск минералов). Светопреломление цеолитов составляет 1,47—1,56.

Ц. широко распространены в природе; образуются в результате развития различных геохимических процессов, характеризующихся сравнительно невысокими т-рами и давлениями. Происхождение их самого различного характера. Генетически они связаны с магматическими, метаморфическими, осадочными и вулканогенно-осадочными породами. Происхождение эндогенных Ц. связано с постмагматической гидротермальной деятельностью; встречаются они в миндалинах и прожилках различных магматических пород, практического значения не имеют. Среди экзогенных Ц. выделяют генетические типы: седиментационные (нормально-осадочные), осадочно-диагенетические, экагалиционно-осадочные (цеолитизация туфов) и гипергелльные (кора выветривания). Пром. концентрации Ц. возникают в результате диагенетического и гидротермально-метасоматического преобразования вулканических туфов кислого и среднего состава от неогенового до юрского возраста. Ц. получают гидротермальным синтезом из высокореактивных аморфных материалов: гелей, стекол, а также смесей, приготовленных из реагентов в виде окислов, гидроокислов и солей. Синтетические Ц. типа А ( $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 2 - 2,5$ ) по составу и св-вам приближаются к природным натролиту и томсониту; типа Х — искусственные аналоги фожазита;

высококремнистые типа У ( $\text{SiO}_2$  :  $\text{Al}_2\text{O}_3 = 4 - 5$ ) соответствуют природным шабазиту и эриониту. Синтетические Ц. типов М, Z, Q и др. отличаются по составу и св-вам. Синтетические Ц. используют как осушители многих газов, для выделения этилена и пропилена из газов коксования, разделения газовых смесей, выделения кислорода и азота из воздуха и пр. В нефтехимическом произ-ве их применяют при селективном извлечении предельных углеводородов из жидких смесей и произ-ве мономерных материалов. Каталитические св-ва Ц. используют при крекинге нефти. На катионообменных св-вах основано применение Ц. для смягчения жестких вод. Среди природных Ц. наиболее ценны высококремнистые морденит, клинофтилолит, эрионит и шабазит. Они находят применение в нефтеперерабатывающей, газовой, атомной, химической, холодильной и др. отраслях промышленности. Разработаны методы получения из природных Ц. модифицированных адсорбентов (деалюминирование минералов осуществляется по методу сольволиза или обработкой соляной к-той). Кроме того, природные Ц. применяют для очистки нефтяных парафинов (анальцит, шабазит), в сверхвакуумной технике (эрионит, стильбит), для очистки хвостовых газов от окислов серы (клинофтилолит), как катализаторов носители и пр. Цеолитовые породы — цементное сырье. Используют их и в сельском хозяйстве (напр., для улучшения катионообменных св-в почвы). См. также *Молекулярных сит материалы*.

*Лит.:* Синтетические цеолиты. М., 1962; Сендеров Э. Э., Хитаров Н. И. Цеолиты, их синтез и условия образования в природе. М., 1970; Лазаренко Е. К. Курс минералогии. М., 1971; Дир У. А., Хауи Р. А., Зусман Дж. Породообразующие минералы. Т. 4. Пер. с англ. М., 1966; Костов Н. Минералогия. Пер. с англ. М., 1971.

В. А. Супрычев.

**ЦЕРИЙ** (Cerium; от назв. планеты Цереры), Ce — хим. элемент III группы *периодической системы элементов*; ат. н. 58, ат. м. 140,12; относится к *редкоземельным элементам*. В соединениях проявляет степени окисления

+3 и +4. Серебристо-голубой мягкий металл, на воздухе покрывается серовато-белой пленкой окиси. Природный Ц. состоит из стабильных изотопов  $^{138}\text{Ce}$  (0,193%),  $^{138}\text{Ce}$  (0,25%),  $^{140}\text{Ce}$  (88,48%) и  $^{142}\text{Ce}$  (11,07%). Получены 16 радиоактивных изотопов с массовыми числами 131—135, 137, 139, 141 и 143—148. Из них максимальный период полураспада у изотопа  $^{114}\text{Ce}$  (275 дней). Ц. открыли (1803) одновременно и независимо друг от друга нем. исследователь М. Г. Клапрот и швед. исследователи Й. Я. Берцелиус и В. Гизингер. Содержание Ц. в земной коре  $4,5 \times 10^{-3}\%$ . В минерале монаците содержится 30%, в бастнезите — 47%  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ . Известны четыре кристаллические модификации церия. Кристаллическая решетка альфа-церия кубическая гранцентрированная с периодом  $a = 4,85 \text{ \AA}$  (т-ра  $196^\circ \text{C}$ ); бета-церия — двойная гексагональная плотноупакованная, типа лантана, с периодами  $a = 3,673 \text{ \AA}$ ,  $c = 11,802 \text{ \AA}$  (т-ра  $25^\circ \text{C}$ ); гамма-церия — кубическая гранцентрированная с периодом  $a = 5,1612 \text{ \AA}$  (т-ра  $20^\circ \text{C}$ ); дельта-церия — кубическая объемноцентрированная с периодом  $a = 4,11 \text{ \AA}$  (температура  $768^\circ \text{C}$ ).

При комнатной т-ре устойчив гамма-церий. В процессе охлаждения, начиная с т-ры  $-10 \pm 5^\circ \text{C}$ , гамма-церий частично переходит в бета-церий; переход носит мартенситный характер. При т-ре  $-178 \pm 5^\circ \text{C}$  непреходящая часть гамма-церия превращается в альфа-церий. При т-ре ниже  $-196^\circ \text{C}$  бета-церий также переходит в альфа-церий, однако этот переход не завершается, даже при т-ре жидкого гелия ( $-268,8^\circ \text{C}$ ). Полного перехода можно достичь лишь пластическим деформированием образца при т-ре  $-196^\circ \text{C}$ . Переходы гамма  $\rightleftharpoons$  альфа и гамма  $\rightleftharpoons$  бета характеризуются большим гистерезисом по т-ре и давлению. При давлении 1 ат обратные превращения альфа  $\rightarrow$  гамма и бета  $\rightarrow$  гамма начинаются с т-р  $-113 \pm 10$  и  $100 \pm 5^\circ \text{C}$ . Если давление выше 2500 ат, при любой т-ре существование бета-церия невозможно. Поведение Ц. сильно зависит от его предьстории и чистоты. Превращение гамма  $\rightleftharpoons$  дельта происходит при т-ре  $725^\circ \text{C}$ . Плотность Ц. (т-ра

20°С) 6,678 г/см<sup>3</sup>;  $t_{пл}$  798°С;  $t_{кип}$  3467°С. Теплоемкость (т-ра 25°С) 6,47 кал/г-атом-град; коэфф. теплопроводности (т-ра 26—30°С) 0,026 кал/см-сек-град; коэфф. линейного расширения (т-ра 25°С)  $8,5 \cdot 10^{-6}$  град<sup>-1</sup>; удельное электрическое сопротивление (т-ра 25°С) 75,3 мком-см; температурный коэфф. электрического сопротивления (т-ра 0°С)  $8,7 \times 10^{-4}$ . Выше т-ры 12,5 К Ц. парамагнитен. При комнатной т-ре модуль упругости 3058 кгс/мм<sup>2</sup>, модуль сдвига 1223 кгс/мм<sup>2</sup>; коэфф. Пуассона 0,248; у литого образца предел прочности на растяжение 12,3 кгс/мм<sup>2</sup>, относительное удлинение 32,6%. *HV* (т-ра 20°С): литого 24—30, ковального 48. Чистый Ц. — ковкий и вязкий металл. При комнатной т-ре без предварительного нагрева можно изготовить листы Ц. ковкой, а проволоку — прессованием. Ц. химически активен. Окисная пленка, образующаяся на поверхности металла в сухом воздухе, не защищает его от окисления. Образующаяся окись  $Se_2O_3$  легко окисляется до двуокиси  $SeO_2$  белого цвета. Ц. разлагает воду при кипячении с выделением водорода. При т-ре 160°С загорается на воздухе, при т-ре 210—220°С реагирует с хлором и бромом. Ц. соединяется непосредственно с азотом, серой и др. элементами. Энергично растворяется в неорганических к-тах, устойчив к действию щелочей. При сплавлении Ц. с большинством металлов образуются соединения. В двойных сплавах Ц. с кальцием, ураном, ванадием и иттербием обнаружены широкие области несмешиваемости в жидком состоянии. Ц. чистотой до 98,98% получают электролизом расплава двуокиси. Выпускают в виде слитков. Поверхность каждого слитка покрывают плотным слоем парафина или лака. Ферроцерий, мишметалл, реже металлический Ц. применяют для легирования стали, чугуна, сплавов алюминия и магния. В электровакуумной аппаратуре Ц. используют в качестве *геттеров*. Ц. входит в состав пирофорных сплавов, окись Ц. — в состав *полирита*. Двуокись Ц. применяют в произ-ве стекла (для его обесцвечивания), в ядерной технике (для изготовления защитных стеклянных блоков). Изотопы <sup>141</sup>Ce и <sup>144</sup>Ce

используют для источников бета-излучения. См. также *Церийсодержащие сплавы*.

Лит.: Савицкий Е. М., Терехова В. Ф. Металловедение редкоземельных металлов. М., 1975; Тейлор К., Дарби М. Физика редкоземельных соединений. Пер. с англ. М., 1974.

Ю. И. Буянов.

**ЦЕРИЙСОДЕРЖАЩИЕ СПЛАВЫ** — сплавы, в состав которых входит *церий*. Применяются с 20-х гг. 20 в., в основном в качестве *модифицирующих материалов, лигатур и раскислителей*. Добавки церия оказывают модифицирующее действие, измельчая зерно осн. сплава. Высокое хим. сродство церия с серой делает Ц. с. активными десульфураторами. Кроме того, они обладают высокой активностью по отношению к другим вредным примесям: фосфору, кислороду, азоту и водороду. Введение лигатуры марки ФЦМ-5 (0,3—0,4%) обеспечивает стабильные и высокие мех. св-ва чугунов: предел прочности на растяжение 60—80 кгс/мм<sup>2</sup>, относительное удлинение 2—6%. Модифицирование чугунов церийсодержащими сплавами технологически значительно выгоднее, чем магнием, из-за отсутствия сильного пироэффекта. У *синтетических чугунов*, модифицированных силикомишметаллом, в два-три раза большая *износостойкость* по сравнению с немодифицированными; они удовлетворительно поддаются обработке резанием с образованием витой стружки. Введение силикомишметалла (0,1—0,4%) повышает (на 10—15%) *жидкотекучесть* низкокремнистых чугунов. Цериевый чугун применяют для изготовления ответственных изделий в машиностроении (напр., коленчатых валов). Церийсодержащие стали отличаются повышенными *прокаливаемостью* и деформируемостью при высоких т-рах, трещиностойкостью. Церий нейтрализует влияние вредных примесей в стали (висмута, олова, свинца, серы), что способствует повышению ее мех. св-в. Для высокотемпературных токопроводов используют сталь (0,1—0,3% Се), уд. *электрическое сопротивление* которой составляет 0,087 и 0,846 ом-мм<sup>2</sup>/м при т-рах соответственно 20 и 800°С. Церий

не только раскисляет, дегазирует и рафинирует тугоплавкие металлы и сплавы, но и упрочняет их вследствие легирования *твердого раствора* и изменения механизма пластического деформирования основы сплава. Сплав на основе хрома, содержащий до 5% Се, весьма стоек против высокотемпературной ползучести. В литом железохромистом сплаве, содержащем наряду с молибденом, титаном и кремнием до 0,3% Се, сочетается высокая *коррозионная стойкость* в олове и его парах при т-ре до 1100° С с удовлетворительной *пластичностью*. Добавки цериевого *мишметалла* улучшают мех. свойства *жаропрочных сплавов* на основе кобальта и никеля при высоких т-рах. Железо-цериевые сплавы используют в качестве пиррофорных. Создана электродная проволока, легированная церием. Она обеспечивает высокое качество шва при сварке открытой дугой. Некоторые Ц. с. используют в трассирующих пулях и снарядах. Магниево-цериевые сплавы, легированные церием, применяют как конструкционные материалы для деталей сверхзвуковых самолетов и ракет, их рабочая т-ра достигает 400° С (см. также *Магния сплавы*). Эффективны добавки церия в литейные кремний-алюминиевые сплавы. Такие сплавы, содержащие цериевый мишметалл (до 1%), обладают высокими твердостью и износостойкостью, хорошими литейными свойствами (цералюминий) (напр., литейные сплавы марок ВАЛ-1 и АЦР-1). Латунь (0,1% Се) переходит при т-ре 750° С в сверхпластичное состояние, что значительно улучшает ее технологические св-ва. Значительный интерес представляют магнитные Ц. с. Так, у сплава на основе железа, содержащего 0,02—0,04% Се, макс. магн. энергия  $5,3 \cdot 10^{-6}$  гс·э. У плавленного сплава на основе кобальта (52—77%), содержащего 8—30% Си и 15—20% Се, магн. индукция 4000—7000 гс, коэрцитивная сила 1000—3000 э, макс. магн. энергия  $3,8—10 \cdot 10^{-6}$  гс·э. Технологией получения магнитов предусматривается многочасовой размол сплава в шаровой мельнице, прессо-

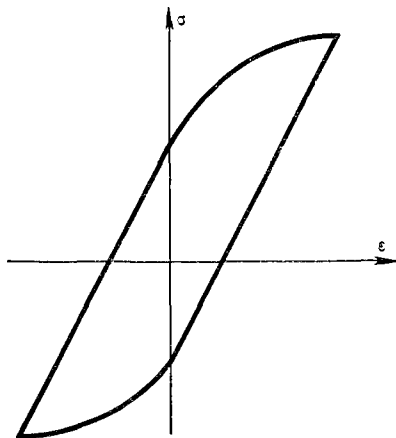
вание и спекание в неокислительной среде. Поскольку церий отличается низким сечением захвата тепловых нейтронов, его применяют в сплаве с плутонием в качестве разбавителя. Кроме того, церий входит в состав некоторых *геттеров*.

Лит.: Савицкий Е. М. [и др.]. Сплавы редкоземельных металлов. М., 1962; Вопросы теории и применения редкоземельных металлов. М., 1964; Редкоземельные металлы, сплавы и соединения. М. 1973; Савицкий Е. М., Терехов В. Ф. Металловедение редкоземельных металлов. М., 1975. С. В. Мучник.

**ЦИАНИРОВАНИЕ** — диффузионное насыщение поверхности изделий из стали (чугуна) одновременно углеродом и азотом в расплавленных солях. См. также *Нитроцементация*.

**ЦИКЛИЧЕСКАЯ ВЯЗКОСТЬ** (от греч. *κύκλος* — круг, круговращение, цикл) — свойство твердых материалов необратимо рассеивать энергию при циклическом деформировании. Начинает заметно проявляться при напряжении выше предела *упругости* и обусловлена в основном микропластическими деформациями. Графическая зависимость между напряжением и деформацией имеет вид петли (рис.), к-рая наз. петлей мех. гистерезиса. Площадь петли равна энергии, необратимо рассеянной в единице объема материала за один цикл, и характеризует циклич. вязкость. Определяют Ц.в. отношением

Зависимость напряжения от деформации, определяющая циклическую вязкость материала.





работы, затраченной за один цикл на деформирование определенного объема материала, к величине этого объема. Возникновение петли мех. гистерезиса обусловлено тем, что работа, затрачиваемая при нагружении образца, больше работы деформирования, возвращающейся при его разгрузении. Разница этих работ  $p$  равна площади петли мех. гистерезиса. Природа  $\sigma$  в. связана с неоднородностью св-в и напряженности локальных объемов материала, что даже при среднем напряжении ниже предела упругости приводит к микропластическому деформированию. Энергия пластического деформирования преобразуется в тепловую и расходуется на искажение кристаллической решетки, потенциальная энергия  $k$ -рой вследствие этого увеличивается, и на некоторые др. процессы. Созданы различные методы определения энергии, рассеиваемой в материале при циклическом нагружении: динамической петли гистерезиса, свободных затухающих колебаний, калориметрический и др. Наибольшая  $\sigma$  в. у чугунов, углеродистой стали и низколегированной стали (см. *Легированная сталь*) в пластичном состоянии; малая  $\sigma$  в. — у высокопрочных сталей и сплавов на основе алюминия и никеля.  $\sigma$  в. возрастает с увеличением напряжений. Если увеличивается число циклов нагружения,  $\sigma$  в. одних материалов (напр., углеродистых сталей) увеличивается, других (напр., аустенитных сталей, отожженной меди) — уменьшается. Сплавы с высокой  $\sigma$  в. хорошо гасят резонансные колебания и мало чувствительны к концентрации напряжений при циклическом нагружении. Величину  $\sigma$  в. материала используют в качестве меры интенсивности накопления усталостных повреждений (см. *Усталость материалов*).

Лит.: Одинг И. А. Допускаемые напряжения в машиностроении и циклическая прочность металлов. М., 1962; Т р о щ е н к о В. Т. Усталость и неупругость металлов. К., 1971. В. Т. Троценко.

**ЦИНК** (Zincum; от нем. Zink), Zn — хим. элемент II группы периодической системы элементов; ат. н. 30, ат. м. 65,38. Металл серебристо-голубоватого цвета. В соединениях проявляет степень окисления +2. Природный Ц. состоит из стабильных изотопов

$^{64}\text{Zn}$  (48,89%),  $^{66}\text{Zn}$  (27,81%),  $^{67}\text{Zn}$  (4,07%),  $^{68}\text{Zn}$  (18,61%) и  $^{70}\text{Zn}$  (0,62 %). Из девяти радиоактивных изотопов важнейший изотоп  $^{65}\text{Zn}$  с периодом полураспада 250 дней. Ц. был известен еще в глубокой древности. Около 2500 лет тому назад его получали в Индии, а затем в Китае. Содержание цинка в земной коре  $2,0 \cdot 10^{-2}\%$ . Важнейший минерал Ц. — сфалерит (цинковая обманка). В виде соединений Ц. находится в полиметаллических рудах, содержащих свинец, медь и железзо. Кристаллическая решетка Ц. гексагональная плотноупакованная с периодами  $a = 2,664 \text{ \AA}$  и  $c = 4,946 \text{ \AA}$ . Плотность литого Ц. (т-ра  $20^\circ \text{C}$ )  $7,132 \text{ г/см}^3$ , после прокатки увеличивается до 7,14, при т-ре  $419^\circ \text{C}$  составляет 6,92;  $t_{\text{пл}} 419,5^\circ \text{C}$ ;  $t_{\text{кип}} 906^\circ \text{C}$ ; теплота плавления  $1650 \text{ кал/моль}$ ; теплота испарения (т-ра  $907^\circ \text{C}$ )  $27 500 \text{ кал/моль}$ ; температурный коэфф. объемного расширения  $9,35 \cdot 10^{-5}$  (т-ра  $20\text{—}100^\circ \text{C}$ ) и  $9,81 \cdot 10^{-5} \text{ град}^{-1}$  (т-ра  $200\text{—}410^\circ \text{C}$ ); коэфф. теплопроводности (т-ра  $20^\circ \text{C}$ )  $0,265 \text{ кал/см} \cdot \text{сек} \cdot \text{град}$ ; атомная теплоемкость  $6,26$  (т-ра  $100^\circ \text{C}$ ) и  $6,5 \text{ кал/г-атом} \cdot \text{град}$  (т-ра  $200^\circ \text{C}$ ). Электрическое сопротивление (мк.см.): 1,39 (т-ра  $200^\circ \text{C}$ ), 5,75 (т-ра  $0^\circ \text{C}$ ), 7,95 (т-ра  $100^\circ \text{C}$ ) и 13,25 (т-ра  $300^\circ \text{C}$ ), температурный коэфф. электр. сопротивления в интервале т-р от  $-170$  до  $25^\circ \text{C}$  равен  $0,004058 \text{ град}^{-1}$ , Упругость пара Ц. (мм рт.ст.):  $1,13 \times 10^{-14}$  (т-ра  $25^\circ \text{C}$ ),  $1,26 \cdot 10^{-3}$  (т-ра  $300^\circ \text{C}$ ), 1,27 (т-ра  $500^\circ \text{C}$ ), 59,87 (т-ра  $700^\circ \text{C}$ ) и 760 (т-ра  $905,4^\circ \text{C}$ ). Ц. высокой чистоты (99,999%) пластичен, легко может быть протянут в тонкую проволоку. Ц. чистотой 99,9% при обычной т-ре хрупок, при т-ре  $100\text{—}150^\circ \text{C}$  его можно прокатывать в листы, с повышением т-ры до  $200^\circ \text{C}$  он легко превращается в порошок. Твердость литого Ц.  $30,1\text{—}32,7 \text{ кгс/мм}^2$ ; твердость по минералогическому шкале 2,5. При хранении на воздухе Ц. тускнеет, покрываясь тонким слоем окисла, к-рый предохраняет металл от дальнейшего окисления. В среде влажного воздуха,

особенно при наличии углекислого газа или сернистого ангидрида, Ц. разрушается уже при комнатной т-ре. При нагревании на воздухе Ц. сгорает, образуя окисел белого цвета. Сухие фтор, хлор и бром не взаимодействуют с Ц. на холоду, но при наличии паров воды Ц. может воспламениться с образованием соответствующего галогенида. С серой Ц. образует сульфид  $ZnS$ . Неорганические и органические к-ты образуют с Ц. соответствующие соли: нитраты, сульфаты, ацетаты и др. Соединения Ц. отличаются амфотерными св-вами. Они растворяются в избытке щелочи, образуя цинкаты. Ц. образует комплексные соединения, напр.  $[Zn(NH_3)_2]Cl_2$ ,  $Na_2[Zn(CN)_4]$ . Ц. чистотой 99,9—99,99% легко растворяется в к-тах, Ц. чистотой 99,999% и выше не растворяется в к-тах даже при нагревании. Ц. образует сплавы со многими металлами (см. *Цинка сплавы*). Ц. получают пиро- или гидрометаллургическим методом. Цинковый концентрат подвергают *обжигу* в печах кипящего слоя. Газы, содержащие сернистый ангидрид, поступают на произ-во серной к-ты, а обожженный концентрат (по гидрометаллургическому методу) — в шахтные печи, где Ц. восстанавливается до металла углем. По гидрометаллургическому методу обожженный концентрат поступает на выщелачивание серной к-той. Полученный кек идет на доизвлечение Ц., а раствор сернистого Ц. — на очистку от примесей. Затем очищенный раствор сернистого Ц. поступает на электролиз в ванны со свинцовыми анодами и алюминиевыми катодами. Для получения Ц. высокой чистоты прибегают к дистилляции, ректификации, электролитическому рафинированию и амальгамному методу. В Ц., очищенном ректификацией, содержание примесей  $1 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-7}\%$ . Чистота Ц., предварительно очищенного дистилляцией и последующей 20-кратной зонной плавкой в токе азота, 99,999995%. Ц. используют для нанесения покрытий (см. *Цинкование*), изготовления *типографских сплавов*, в металлургии — для обессеребрения

свинца и очистки растворов сернистого цинка. Сплавы Ц. с медью (*латуни*) находят применение в технике в виде листа, ленты, труб и проволоки, сплавы Ц. с медью и оловом (*бронзы*) и сплавы Ц. с никелем (*мельхиор*) прим. в машиностроении. Изделия, полученные литьем цинковых сплавов под давлением, используют в авиационной, автомобильной и др. отраслях пром-сти. В среднем один автомобиль содержит около 25 кг цинковых деталей, отлитых под давлением. Цинковый прокат используют для произ-ва сухих элементов, типографских плит и как конструкционный материал. Ц. используют для покрытия стартовых конструкций для запуска ракет. Тепло, выделяющееся при сгорании топлива в ракете, частично поглощается при испарении цинкового покрытия, что предохраняет от разрушения металлические части конструкций. Краска из сульфида Ц. имеет высокие отражательные св-ва и применяется для окраски космических кораблей. Источниками электр. энергии в космических кораблях служат цинк-серебряные окисные батареи, обладающие высокой удельной мощностью. Сульфид Ц. используется для обнаружения альфа-, бета- и гамма-радиации. Антимонид Ц. используют в полупроводниковой технике. Окись Ц. применяют для изготовления краски (цинковых *белил*), в произ-ве резины, для улучшения качества резиновых шин. Сернистый Ц. используют в произ-ве некоторых пластических масс.

Лит.: Лакерник М. М., Пахомова Г. Н. Металлургия цинка и кадмия. М., 1969; Некрасов Б. В. Основы общей химии, т. 2. М., 1973.

Д. П. Зосимович.

**ЦИНКА СПЛАВЫ** — сплавы на основе *цинка*. Наиболее распространены сплавы цинка с алюминием и медью, в к-рых содержится небольшое количество магния, свинца, олова и др. элементов. Ц. с. отличаются значительной *коррозионной стойкостью*, хорошими мех. и технологическими св-вами. При взаимодействии с влагой или парами воды сплавы подвержены коррозии в большей степени, чем чистый цинк. С повышением т-ры скорость коррозии сплавов резко возрастает. Взаимодействуя с к-тами, сплавы дают токсичные соеди-

ния (соли). Цинк с алюминием образует ряд *твердых растворов* с т-рой *эвтектики*  $380^{\circ}\text{C}$  (в эвтектике 95%  $\text{Zn}$  и 5%  $\text{Al}$ ). Эвтектический сплав цинка с алюминием и медью затвердевает при т-ре  $423,5^{\circ}\text{C}$  и содержит 89,1%  $\text{Zn}$ , 7,05%  $\text{Al}$  и 3,85%  $\text{Cu}$ . С понижением т-ры до  $274^{\circ}\text{C}$  происходит разложение твердого раствора и, как следствие, изменение размеров слитков. Содержание в сплавах до 10%  $\text{Al}$  мало влияет на изменение линейных размеров изделий. Наличие алюминия значительно уменьшает пластичность в Ц. с. железа. С повышением содержания меди (от 1 до 5%) размеры изделий при старении увеличиваются (до 0,15%). Примеси свинца, олова и кадмия способствуют *межкристаллитной коррозии*. Добавки магния (0,03—0,1%) увеличивают механическую и коррозионную стойкость. С повышением содержания свинца (от 0,003 до 0,006%) линейные размеры изделий при старении увеличиваются на 0,1—0,5%. Различают Ц. с. литейные, антифрикционные и деформируемые (табл. с. 726). У литейных сплавов ЦА40, ЦАМ4 и ЦАМ4-1 низкая т-ра плавления, они отличаются *жидкотекучестью*, линейные размеры изделий из этих сплавов при старении изменяются незначительно. Из таких сплавов получают высокоточные изделия сложной конфигурации литьем под давлением в стальные формы. Литейные сплавы используют в автомобиле- и вагоностроении, электротехнической и приборостроительной промышленности, для коммунально-бытовой арматуры. Антифрикционные сплавы марок ЦАМ10-5 и ЦАМ9-1,5 отличаются большим коэф. *термического расширения*, чем *оловянистые бронзы и баббиты*. Их используют в качестве заменителей оловянистых бронз и малооловянистых баббитов в подшипниках скольжения тяжелых металлорежущих станков, прессов, подъемных машин и прокатных станов, эксплуатируемых при удельном давлении ( $p$ ) до  $200 \text{ кгс/см}^2$  и окружных скоростях ( $v$ ) до  $3 \text{ м/сек}$  при  $pv \leq 100$ . Заливка антифрикционных сплавов в стальные подшипники осуществляется на предварительно оцинкованную поверхность до застывания цинка. Деформируемые сплавы ЦМ1, ЦАМ0,2-4 и ЦА15 обрабаты-

вают давлением при т-ре  $200\text{—}300^{\circ}\text{C}$ . Мех. св-ва (прочностные характеристики) этих сплавов в деформированном состоянии близки к св-вам *латуни*. С понижением т-ры их *ударная вязкость* понижается в три—пять раз. При обработке давлением без нагревания *пластичность* сплавов повышается, *прочность и твердость* уменьшаются. Некоторые сплавы с добавкой магния используют для изготовления типографских шрифтов. На изделия из Ц. с. наносят хромо-вые, никелевые и кадмиевые *защитные покрытия и декоративные покрытия*, повышающие их коррозионные свойства и улучшающие внешний вид. Хим. состав литейных сплавов регламентирует ОСТ 48—71—73, антифрикционных сплавов — ГОСТ 7417—62.

Лит.: Справочник по машиностроительным материалам, т. 2. М., 1959; Смирягин А. П., Смирягина Н. А., Белова А. В. Промышленные цветные металлы и сплавы. М., 1974.

Н. Г. Дешевых, А. Г. Шукин.

**ЦИНКОВАНИЕ** — нанесение на поверхность металлических (преим. стальных и чугуновых) изделий *слоя цинка*. Потенциал цинка ( $-0,76 \text{ в}$ ) электроотрицательнее потенциала железа ( $-0,44 \text{ в}$ ), вследствие чего цинковые покрытия хорошо защищают железо и его сплавы от коррозии во влажной среде и в воде при т-ре до  $60^{\circ}\text{C}$ . Толщина цинковых покрытий чаще всего  $20 \div 40 \text{ мкм}$ . Различают Ц. горячее (наиболее распространенное), электролитическое, металлизацией и диффузионное. Горячее Ц. подразделяют на флюсовое (мокрое, сухое) и бесфлюсовое. Мокрое флюсовое Ц. осуществляют после обезжиривания, *травления* и промывания изделий. По этому способу изделия погружают в ванну с расплавленным цинком (т-ра  $\sim 450^{\circ}\text{C}$ ) через слой флюса, состоящего из расплава солей  $\text{ZnCl}_2$  ( $> 70\%$ ) и  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (т-ра  $300\text{—}350^{\circ}\text{C}$ ), в к-рый для активности добавляют гликокол, глицерин или др. пенообразующие вещества. По сухому способу изделия перед нанесением покрытия обрабатывают в отдельной флюсовой ванне. Флюс представляет собой концентрированный водный раствор

$ZnCl_2$  и  $NH_4Cl$ ; после обработки в нем изделия сушат при  $t$ -ре  $150-300^\circ C$ . Чтобы повысить качество и улучшить внешний вид покрытия, в ванну с расплавом цинка вводят алюминий (0,1—0,3%). Продолжительность флюсового Ц. 0,1 ÷ 5 мин, толщина покрытий 20—80 мкм. Флюсовым способом Ц. наносят покрытия на проволоку, трубы, сортовой прокат и тонкие стальные листы. Перед бесфлюсовым Ц. изделия подвергают окислительному нагреву до  $t$ -ры  $470-480^\circ C$  с образованием на поверхности тонкой окисной пленки, к-рая восстанавливается при после-

дующем отжиге в среде водорода (до 75%) и азота. После отжига очищенные и охлажденные до  $t$ -ры  $480-520^\circ C$  изделия погружают в цинковую расплав при  $t$ -ре  $450^\circ C$ . Широкое применение получил безокислительный нагрев изделий в продуктах неполного сгорания при значительной разности  $t$ -р газовой среды ( $1100-1300^\circ C$ ) и нагреваемого металла (до  $700^\circ C$ ). Скорость движения изделий до 3—4 м/сек, продолжительность нагрева 10—15 сек. Бесфлюсовым способом покрытия наносят на стальные полосы (толщиной 0,3—4,0 мм), используя технологические агрегаты с совмещением термообработки холоднкатаной полосы, нанесения покрытия, а также термиче-

## Химический состав и свойства цинка сплавов

Марка сплава	Содержание элементов, %					$D$ , г/см <sup>3</sup>	$t_{пл}$ , °C
	Zn	Al	Cu	Mg	Примеси		
Литейные сплавы							
ЦА40	Основа	39—43	—	—	<0,07	—	—
ЦАМ4	»	3,9—4,3	0,75—1,25	0,03—0,06	<0,07	6,6	387
ЦАМ4-1	»	3,5—4,5	0,5—1,0	0,05—0,1	0,12	6,7	386
Антифрикционные сплавы							
ЦАМ10-5	»	10—12	4,0—5,5	0,03—0,06	0,35	6,3	395
ЦАМ9-1,5	»	9—11	1,0—2,0	0,03—0,06	0,35	6,2	410
Деформируемые сплавы							
ЦМ1	»	—	0,8—1,2	—	0,5	7,13	422
ЦАМ0,2-4	»	0,2—0,25	3,5—4,5	—	0,5	—	—
ЦА15	»	14—16	—	0,—0,04	0,5	5,7	450

Продолжение табл.

Марка сплава	$\alpha \cdot 10^3$ , град <sup>-1</sup>	$\rho$ , г/мм <sup>3</sup>	$\lambda$ , ккал/см × сек × град	$\sigma_B$ , кгс/мм <sup>2</sup>	$\delta$ , %	$\psi$ , %	НВ
Литейные сплавы							
ЦА40	—	—	—	—	—	—	—
ЦАМ4	27,4	0,0637	0,27	25—30	3—6	—	70—90
ЦАМ4-1	27,4	0,0654	0,26	27—33	2—5	—	80—100
Антифрикционные сплавы							
ЦАМ10-5	27,0	—	0,24	30	1,0	—	100
ЦАМ9-1,5	27,0	—	0,24	30	1,5	—	95
Деформируемые сплавы							
ЦМ1	34,8	—	—	20—30	30	80	45—75
ЦАМ0,2-4	—	—	—	30—36	25—30	60—70	80—90
ЦА15	27—23	—	—	—	10—40	40—50	60—100

ской, хим. и мех. обработки. Электролитическое Ц. осуществляют в ваннах с щелочными и кислыми электролитами. Для Ц. изделий сложной формы применяют щелочно-цианпестые электролиты, из к-рых получают плотные покрытия с весьма тонкой структурой. Благодаря хорошей рассеивающей и кроющей способности электролитов покрытие отличается одинаковой толщиной. Состав электролита (в г/л):  $\text{Zn}(\text{CN})_2$  —  $60 \div 90$ ;  $\text{NaCN}$  —  $20 \div 40$ ;  $\text{NaOH}$  —  $50 \div 90$ ; иногда добавляют  $\text{NaF}$  и свинцовые соли. Т-ра электролита  $40-70^\circ \text{C}$ , плотность тока до  $10-12 \text{ а/дм}^2$ , выход по току на катоде до 95%. Для Ц. изделий несложной формы, стальных полос и проволоки применяют кислые электролиты (сульфатные, фторборатные, хлоридные и др.). Наибольшее распространение для Ц. изделий получили сульфатные электролиты состава (в г/л):  $\text{ZnSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$  —  $200 \div 400$ ;  $\text{NH}_4\text{Cl}$  —  $15 \div 30$ ;  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  — 30 или  $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  —  $\sim 15$  с

Микроструктура горячего цинкового покрытия (А) на стали (Б),  $\times 250$ .



некоторыми добавками (глюкозы, крезола и др.). Для Ц. стальных полос применяют электролит состава (в г/л):  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  —  $400 \div 600$ ;  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \times 10\text{H}_2\text{O}$  —  $60 \div 80$ ;  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \times 18\text{H}_2\text{O}$  —  $\sim 30$  с различн. добавками. Плотность тока  $50 \text{ а/дм}^2$  и более, т-ра электролита до  $50^\circ \text{C}$ . Электролитический метод эффективен для нанесения тонких покрытий ( $5-12 \text{ мкм}$ ), к-рые получают равномерными и плотными. При нанесении поверхностного слоя цинка полимерных материалов (лакокрасочных, пластмасс) покрытия отличаются достаточной коррозионной стойкостью в обычной и промышленной атмосфере. Металлизацию используют, если покрытие нужно нанести на изделие больших размеров и сложной формы, на сооружение или в процессе ремонтных работ. Цинк наносят спец. аппаратами — пистолетами с устройствами для расплавления (напр., газовой горелкой) и соплом для распыления металла. Наносят его слоями, доводя толщину покрытия до  $200 \text{ мкм}$ . Недостатком этого способа Ц. являются потери цинка от угара и разбрызгивания (см. также *Металлизация*). Диффузионное Ц. проводится при высокой т-ре ( $300-850^\circ \text{C}$ ) в основном в порошковых смесях парофазовым методом и в среде водорода или аммиака, а также вакуумным методом. С этой целью предварительно очищенные, обезжиренные, подвергнутые травлению, а иногда и флюсованию изделия помещают в муфели с диффузионной смесью из цинкового порошка или цинковой пыли (путьеры) с примесью (0,5%) др. металлов. К цинковой пыли добавляют хлористый цинк (до 2%), хлористый аммоний или соляную к-ту. Во избежание прилипания цинка к стали в диффузионную смесь вводят (до 25%) инертные материалы — окись алюминия, кварцевый песок и др. При диффузионном Ц. на поверхности изделия образуется покрытие, состоящее не из металлического цинка (как при электролитическом осаждении и металлизации), а из железоцинкового сплава, представляющего собой ряд интерметаллических соединений железа с цинком и твердые растворы

железо  $\rightleftharpoons$  цинк. Толщина диффузионного слоя, хим. состав и соотношение фаз зависят в основном от т-ры и продолжительности процесса. Так, при нагреве порошка в токе водорода в течение 5 ч и т-ре  $380-480^\circ\text{C}$  толщина слоя увеличивается от 50 до 250 мкм. При горячем Ц. в расплаве цинка покрытие на поверхности изделия состоит из промежуточного диффузионного слоя и слоя относительно чистого цинка, причем промежуточный слой формируется в соответствии с диаграммой состояния железо — цинк, согласно к-рой между железом и цинком последовательно образуются: альфа-фаза — твердый раствор цинка (5%) в железе; гамма-фаза ( $\text{Fe}_3\text{Zn}_{10}$  или  $\text{Fe}_5\text{Zn}_{21}$ ); дельта ( $\delta$ )-фаза ( $\text{FeZn}_7$ ); дзета-фаза ( $\text{FeZn}_{13}$ ) и эта-фаза — тв. раствор железа (0,008%) в цинке (рис. с. 727). Толщина промеж. слоя и соотношение толщин слоев отдельных фаз зависят от хим. состава стали и цинкового расплава, т-ры ванны и продолжительности процесса. Поскольку промежуточный слой более хрупкий, чем цинковое покрытие, его толщину доводят до миним. значения введением в ванну алюминия (0,2%). Оцинкованные стальные листы и полосы применяют в жилищном строительстве (напр., для кровли, водосточных труб, различных перекрытий), для изготовления резервуаров, контейнеров, баков и сосудов для масел и др. материалов, в произ-ве товаров широкого потребления (холодильников, стиральных машин и др.). Оцинкованные листы находят применение в произ-ве ж.-д. вагонов, автобусов, троллейбусов, легковых и грузовых автомобилей, вагонеток, кондиционеров и т. п. Оцинкованную проволоку применяют для изготовления канатов, бронированного кабеля, линий связи и т. д. Горячеоцинкованные водо- и газопроводные трубы используют в жилищном и пром. строительстве, в с. х. и др. Оцинкованный сортовой прокат применяют при изготовлении различных конструкций.

Лит.: Виткин А. И., Тейдл И. И. Металлические покрытия листовой и полосовой стали. М., 1974; Проскуркин Е. В., Горбунов Н. С. Диффузионные цинковые покрытия. М., 1972; Лай-

цинковый порошок — мелкие частицы цинка различной формы. В СССР выпускают Ц. п. пяти марок (табл.). Ц. п. получают ректификацией или распылением жидкого металла. Получение порошка ректификацией, т. е. многократным испарением жидкой фазы с последующей конденсацией паров на пористой поверхности, основано на различии парциальных давлений расплавов цинка и металлов-примесей. Форма частиц такого порошка — дендритная (см. Дендриты). Размер частиц порошка не превышает 160 мкм, насыпная масса  $2,2-2,5 \text{ г/см}^3$ . Для распыления жидкого цинка используют сжатый воздух под давлением  $2-6 \text{ ат}$ . Форма частиц полученного таким способом порошка — каплеобразная или сферическая, размер частиц  $50-300 \text{ мкм}$ , насыпная масса  $3,2 \div 3,6 \text{ г/см}^3$ . Ц. п. применяют в хим. и металлургической пром-сти, а также для изготовления хим. источников тока. Хим. состав Ц. п. регламентирует ГОСТ 12601—67.

Лит.: Лакерник М. М., Пахомова Г. Н. Металлургия цинка и кадмия. М., 1969. О. С. Ничипоренко.

ЦИННВАЛЬДИТ [от назв. месторождения Циновец (нем. Zinnwald) в ЧССР],  $\text{KLiFe}^{+2}\text{Al}(\text{F}, \text{OH})_2 \times \times [\text{AlSi}_3\text{O}_{10}]$  — минерал класса силикатов, литиево-железистая слюда. Состав переменный, часто не соответствует приведенной формуле. Обычно рассматривается как член изоморфного ряда биотит — протолитионит — циннвальдит — полилитионит (лепидолит). Отношение  $\text{Si} : \text{Al}$  обычно  $3 : 1$ , содержание  $\text{Li}_2\text{O}$  до  $3-4\%$ , фтора до  $8-9\%$ . Изоморфные примеси: титан, трехвалентное железо, марганец и магний (в октаэдрах); барий, свинец, стронций, кальций и цезий (между пакетами). Структура слоистая, сингония моноклиническая. Политипные модификации 1M, 2M, и 3T. Ц. образует чешуйчатые и пластинчатые агрегаты. Кристаллы обычно имеют пинакоидальный и короткопризматический габитус, часто зональные по окраске, иногда по чередованию политипов 1M и 3T, псевдогексагональны. Простые формы {001}, {110}, {010}, {111}, {100}. Двойники по слюдяному закону.

Спайность по {001} весьма совершенная (см. *Спайность минералов*). Плотность 2,9—3,0 г/см<sup>3</sup>. Твердость 2,5—4. Цвет серо-бурый, желто-бурый, светло-фиолетовый. В шлифах бесцветный или светло-бурый (см. *Цвет минералов*). Двухосный и одноосный, отрицательный;  $2V = 0 - 40^\circ$ . Показатели преломления:  $n_p = 1,535 - 1,558$ ;  $n_m = 1,570 - 1,589$ ;  $n_g = 1,572 - 1,590$ ;  $n_g - n_p \approx 0,03$ . Плеохроизм

#### Химический состав цинковых порошков

Марка порошка	Содержание элементов, %						Нерастворимый остаток
	Zn	Pb	Fe	Cd	Cu	Sn	
	не менее	не более					
ПЦВ	94,0	0,005	0,0005	0,002	0,0004	0,001	0,1
ПЦ0	94,0	0,015	0,007	0,010	0,001	0,001	0,1
ПЦ1	92,0	0,030	0,015	0,014	0,002	0,001	0,1
ПЦ2	92,0	0,030	0,015	0,11	0,005	0,0015	0,1
ПЦ3	90,0	0,050	0,030	0,40	0,005	0,002	0,1

$N_p < N_m \approx N_g$ , по  $N_p$  бесцветный до желтовато-бурого, по  $N_m \approx N_g$  коричневатого-серый, темно-коричневый. Получен плавлением  $KAlSiO_4$  с калиевым фторосиликатом. Редкий. Встречается в *пегматитах* и *грейзенах* с ленидолитом, *сподуменом*, *топазом*, *клевеландитом*, *бериллом*, *турмалином*, *монацитом* и *флюоритом*. Теплоизоляционный материал, сырье для приготовления специальной шихты.

Лит.: Лаваренко Е. К. Курс минералогии. М., 1971; Цир У. А., Хауи Р. А., Зусман Дж. Порообразующие минералы, т. 3. Пер. с англ. М., 1966. В. Е. Тепинкин.

**ЦИРКОН** (от перс. заргун — золотистый),  $Zr[SiO_4]$  — минерал класса *силикатов*. Разности: *гаццинт* — прозрачный, красный, пурпурный, красно-бурый или розовый; *малакон* и *циртолит* — с повышенным содержанием урана, тория, редкоземельных элементов и воды, обычно метамиктные; *гафнийситый циркон* — с очень высоким содержанием (до 31%) гафния; *наэгит* и *хагаталит* — ниобий- и танталсодержащие с повышенным количеством  $TR_2O_3$  и  $ThO_2$ ; *оямалит* и *ямагучилит* (ямагучилит) — фосфорсодержащие с высоким количеством  $TR_2O_3$ ; *альвит* —

с содержанием 6—7%  $HfO_2$  и до 7%  $ThO_2$ ; *жаргон* — драгоценный циркон золотисто-желтого цвета; *аршиновит* — метакolloидный циркон. Хим. состав (%):  $ZrO_2$  — 67,01;  $SiO_2$  — 32,99. Примеси: гафний, торий, уран, редкоземельные элементы, кальций, железо, алюминий, реже — стронций, иттрий, виво-

бий, титан, фосфор и вода. Значительная часть примесей связана с микровключениями. Изоморфными являются гафний, торий, редкоземельные элементы и фосфор. Содержание  $HfO_2$  обычно 1—2%, в малаконе, циртолите и альвите возрастает до 6—10%. В редко встречаемом гафнийстом Ц. содержание  $HfO_2$  достигает 31%. Содержание  $ThO_2$  и  $UO_2$  — от следов до 1% и только в наэгите, альвите и ямагучилите достигает 3—5%. Содержание  $TR_2O_3$  в обычном цирконе составляет десятки доли процента, в малаконе и циртолите — до нескольких процентов, в редкоземельных разностях — до 17%. Содержание  $(Nb, Ta)_2O_5$  обычно не превышает 1% и только в наэгите достигает 7,69%. Воды чаще всего — десятки доли процента и лишь в редкоземельных и метамиктных разностях — свыше 1%. При нагревании вода выделяется в интервале  $t_p$  200—600°С. Нередко в Ц. содержится радиогенный свинец, по количеству которого определяют абс. возраст минерала. Структура островная, сингония тетрагональная, вид симметрии дитетрагонально-дипирамидальный. Встречается преим. в виде хорошо ограниченных кристаллов небольших размеров. Облик кристаллов столб-

чатый и изометричный, редко — уплощенный по призме. Осн. морфологические типы кристаллов: цирконовый — с преобладающим развитием призм {110} и бипирамиды {111}; гиациттовый — с преобладающим развитием призм {100} и бипирамиды {111}; гиациттово-цирконовый — с приблизительно одинаковым развитием призм {110} и {100}; кофейидный призматический — с резким преобладанием среды вершинных граней бипирамиды {311}, иногда в комбинации с др. бипирамидами; бипирамидальный — образован гранями осн. бипирамиды {111}, иногда в комбинации с гранями {221} и т. д. Отмечаются параллельные сростки, многоглавые и скипетровидные кристаллы, крестообразные и коленчатые двойники. Нередки закономерные сростания с др. минералами (ксенотимом, пирохлором, слюдами). Часто наблюдается зональное строение кристаллов, образующееся в процессе роста (первичная зональность) или обусловленное нарастанием позднего Ц. на ядра более раннего (вторичная зональность). Спайность несовершенная по {110} и плохая по {111} (см. *Спайность минералов*). Цвет бурый, желто-бурый, желтый, вишне-желтый, оранжевый, серый, светло-желтый, бесцветный, красный, лиловый; у метамиктных Ц. — зеленый, черный, молочно-белый (см. *Цвет минералов*). Черта бурая или бесцветная. Блеск алмазный, стеклянный и жирный, прозрачный и полупрозрачный, до непрозрачного в сильно метамиктных разностях (см. *Блеск минералов*). Излом неровный или раковистый (см. *Излом минералов*). Другие физ. св-ва и оптические константы изменяются в зависимости от степени метамиктности (табл.). В

этом направлении иногда возрастает степень радиоактивности. Ц. одноосный, положительный;  $2V$  иногда до  $10^\circ$ . Метамиктные разности изотропные или слабо анизотропные. На метамиктность, кроме структурной нестабильности, влияет содержание радиоактивных элементов. При  $t$ -ре  $800-900^\circ\text{C}$  метамиктные Ц. переходят в кристаллическое состояние. Ц. образуется магматическим пегматитовым путем и представляет собой обычный акцессорный минерал изверженных пород, особенно кислых и щелочных; большие скопления его наблюдаются иногда в нефелиновых *сиенитах* и *пегматитах*. Очень стойкий, является весьма обычным минералом тяжелой фракции осадочных пород, накапливается в морских и континентальных россыпях, сохраняется в метаморфических породах. Обнаружен в метеоритах. Отмечена возможность образования Ц. в осадках аутигенным путем. Ц. получают: взаимодействием  $\text{ZrF}_4$  с  $\text{SiO}_2$  или  $\text{SiF}_4$  с  $\text{ZrO}_2$  при красном калении; из смеси  $\text{ZrO}_2$  и  $\text{SiO}_2$  с добавками др. компонентов при высокой  $t$ -ре и давлении в закрытой стальной бомбе; из цирконового песка с  $\text{KF}$  при  $t$ -ре  $1526^\circ\text{C}$ ; из свежесажженных гелей  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{UO}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{ThO}_2$  и  $\text{SiO}_2$ . Ц. и его окиси не используют в качестве *огнеупорного материала*, при варке стекла, в произ-ве керамики, изготовления *глазури*, *эмали* и др. Кроме того, Ц. применяют для получения металлического *циркония*, *циркония сплавов*, для выделения гафния и радиоактивных элементов. Прозрачные, розовые и красные (гиацитт), бесцветные, дымчатые и золотисто-желтые (жаргон) цирконы — драгоценные камни.

Лит.: Геохимия, минералогия и генетические типы месторождений редких элементов, т. 2. М., 1964; Лазаренко Е. К. Курс минералогии. М., 1971; Минералы. Справочник, т. 3, в. 1. М., 1972;

Оптические константы и свойства циркона

Циркон	$n_g$	$n_m$	$n_g - n_m$	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$H$
Нормальный	1,96—2,02	1,92—1,96	0,04—0,06	4,6—4,71	7,5
Частично метамиктный	1,92—1,96	1,90—1,92	0,02—0,04	4,2—4,6	7,0
Полностью метамиктный	1,76—1,92	1,76—1,90	0,00—0,02	3,9—4,2	6,0—7,0



**О. И. Матковский.**  
**ЦИРКОНАТЫ** — соли гидрата двуокиси циркония. Используются с 30-х гг. 20 в. Двуокись циркония, как и двуокись гафния, образует со щелочными металлами соединения, во многом аналогичные *гафнатам*. С окислами щелочноземельных металлов (кальция, стронция и бария) двуокись циркония образует эквимоларные соединения типа  $MZrO_3$ ; в системе  $SrO - ZrO_2$ , помимо цирконата стронция  $SrZrO_3$ , известны соединения  $Sr_2ZrO_4$ ,  $Sr_3Zr_2O_7$  и  $Sr_4Zr_3O_{10}$  (табл.). Структуры цирконата кальция  $CaZrO_3$  и цирконата стронция  $SrZrO_3$  относятся к ромбической сингонии и являются производными от структуры *перовскита* (при комнатной т-ре). При т-ре 2000° С кристаллическая структура обоих соединений — кубическая, типа перовскита. Цирконат бария  $BaZrO_3$  имеет кубическую гранецентрированную структуру перовскита. Структура соединения  $Sr_2ZrO_4$  относится к тетрагонально деформированному перовскиту, структуры соединений  $Sr_3Zr_2O_7$  и  $Sr_4Zr_3O_{10}$  к ромбической сингонии. Двуокись циркония с окислами лантаноидов образует соединения со структурой пирохлора —  $Ln_2Zr_2O_7$  ( $Ln$  — элементы от лантана до гадолиния). Цирконат гадолиния сохраняет структуру пирохлора до температуры 1550° С, цирконат самария  $Sm_2Zr_2O_7$  — до т-ры 2400° С, выше этой т-ры происходит переход к твердым растворам типа *флюорита*. Цирконаты кальция  $CaZrO_3$  и стронция  $SrZrO_3$  — высокотемпературные ог-

неупорные материалы с низкой *электропроводностью* до т-ры 2000° С ( $2 \cdot 10^5$  и  $2,5 \cdot 10^5$  ом·см при т-ре 1000° С), стойкие к щелочным металлам. Плотноспекшиеся материалы из цирконата кальция  $CaZrO_3$  не обнаруживают признаков *гидратации* после десяти лет пребывания на воздухе, не взаимодействуют с окисями бериллия, магния и алюминия и двуокисью циркония до т-ры 1500° С. Диэлектрическая постоянная цирконата бария  $BaZrO_3$  при т-ре 20° С составляет 28, тангенс угла *диэлектрических потерь* ( $\lg \delta \cdot 10^4$ ) при частоте  $1 \cdot 10^6$  гц и т-рах 200, 300 и 400° С равен соответственно 6,5; 29 и 40. Стехиометричный цирконат стронция  $SrZrO_3$  стоек в водных растворах соляной к-ты и гидроокиси калия в интервале т-р 20—100° С, но энергично взаимодействует при высокой т-ре с огнеупорными материалами на основе окиси алюминия. Ц. щелочно-и редкоземельных металлов синтезируют обычно твердофазным спеканием гомогенных составов, полученных из соосажденных гидроокисей и смесей окислов. Ц. получают также разложением смеси соответствующих нитратов при т-ре 1000—2200° С. Эти Ц. представляют собой тугоплавкие соединения, находящие применение при изготовлении высокотемпературных *керамических материалов* и спец. *огнеупорных материалов*.

Лит.: Шека И. А., Карлышева К. Ф. Химия гафния. К., 1972; Некрасов В. В. Основы общей химии, т. 2. М., 1973; Noguchi T., Okubo T., Yonemochi O. Reactions in the

# Свойства цирконатов

Цирконат	$t_{пл}, ^\circ C$	$\rho, г/см^3$	Период элементарной ячейки (т-ра 20° С), Å			$\alpha \cdot 10^{-6}, град^{-1}$
			a	b	c	
$CaZrO_3$	2350	4,95	11,152	11,492	7,994	9,05—11,5 (т-ра 25—1300° С)
$SrZrO_3$	2750	5,90	5,803	5,846	8,169	8,84—9,65 (т-ра 25—1000° С)
$Sr_2ZrO_4$	2390	—	4,18	4,18	4,18	—
$Sr_3Zr_2O_7$	2250	—	5,794	5,813	20,98	—
$Sr_4Zr_3O_{10}$	2690	—	5,801	5,811	29,37	—
$BaZrO_3$	2480	6,73	4,193	—	—	7,05 (т-ра 20—1200° С)

system  $ZrO_2 = SrO$ . «Journal of the American Ceramic Society», 1969, № 4.

А. В. Шевченко.

**ЦИРКОНИЙ** (Zirconium; от перс. заргун — золотистый), Zr — хим. элемент IV группы периодической системы элементов; ат. н. 40, ат. м. 91,22. Серебристо-белый металл. В соединениях наиболее характерная степень окисления + 4. Природный Ц. состоит из изотопов  $^{90}Zr$  (51,5%),  $^{91}Zr$  (11,2%),  $^{92}Zr$  (17,1%),  $^{94}Zr$  (17,4%) и  $^{96}Zr$  (2,8%). Известны радиоактивные изотопы с массовыми числами 87, 89, 93 и 95 и периодами полураспада соответственно 1,6 ч, 78 ч,  $4 \cdot 10^4$  лет и 65 суток. Ц. открыл (1789) нем. химик М. Клапрот в минерале цирконе. Металлический Ц. получил (1824) швед. химик Й. Я. Берцелиус в виде черного порошка, загрязненного примесями. В 1925 голл. ученый А. ван Аркель предложил способ йодидного рафинирования для получения чистейшего металла. Содержание Ц. в земной коре  $1,7 \cdot 10^{-2}\%$ . Он широко распространен в природе в виде различных минералов. Из них наиболее важны циркон и бадделейт. Во всех природных соединениях Ц. содержится примесь гафния. Ц. существует в двух аллотропических модификациях: до т-ры  $862^\circ C$  — низкотемпературная — альфа-цирконий с гексагональной плотноупакованной кристаллической решеткой и периодами  $a = 3,2317 \text{ \AA}$ ,  $c = 5,1476 \text{ \AA}$ , выше т-ры  $862^\circ C$  — высокотемпературная — бета-цирконий с объемноцентрированной кубической решеткой и периодом  $a = 3,59 \text{ \AA}$ . Плотность альфа-циркония (т-ра  $20^\circ C$ )  $6,51 \text{ г/см}^3$ ;  $t_{пл} 1855^\circ C$ ;  $t_{кип} 4330^\circ C$ . Истинный коэфф. линейного расширения (т-ра  $20^\circ C$ , 0,0050% Hf) равен  $5,89 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$ ; объемный коэфф. линейного расширения при тех же условиях  $17,68 \times 10^{-6} \text{ град}^{-1}$ ; коэфф. теплопроводности (т-ра  $20-50^\circ C$ )  $0,050 \text{ кал/см} \cdot \text{сек} \cdot \text{град}$ ; удельная теплоемкость (в интервале т-р  $25-100^\circ C$ )  $0,0693 \text{ кал/г} \cdot \text{град}$ . Удельное электрическое сопротивление в значительной степени определяется чистотой по приме-

сям внедрения (кислороду, азоту, углероду), возрастая практически линейно при увеличении их содержания. Удельное электр. сопротивление Ц. весьма высокой чистоты в отожженном состоянии  $45 \cdot 10^{-6} \text{ ом} \cdot \text{см}$ . Температурный коэфф. электрического сопротивления в интервале т-р  $0-100^\circ C$  равен  $45 \cdot 10^{-4} \text{ град}^{-1}$ . Мех. св-ва Ц., как и электр. характеристики, в значительной степени определяются чистотой, а также видом предшествующей мех. обработки. Предел прочности на растяжение отожженного Ц.  $25-27 \text{ кгс/мм}^2$  при относительном удлинении  $20-25\%$ ;  $HV = 100$ . Ц. активно взаимодействует с большинством элементов периодической системы. С разной степенью полноты исследовано (1977) 60 двойных, 110 тройных и 14 четверных систем. Проведена классификация диаграмм состояния двойных систем на основе Ц., выделено четыре осн. типа взаимодействия с др. элементами. Ц., особенно в компактном состоянии, при обычных условиях очень стоек по отношению к минер. к-там. Лучший растворитель Ц. — смесь азотной и фтористоводородной к-т. В Ц. при норм. условиях всегда содержится нек-рое количество растворенных по принципу внедрения атомов кислорода, азота и углерода (растворы внедрения). Металлический Ц. получают гл. обр. магнито-термическим способом из тетрахлорида Ц. по реакции:  $ZrCl_4 (\text{пар}) + 2Mg (\text{жидк.}) \rightarrow Zr (\text{тв.}) + 2MgCl_2 (\text{жидк.})$ . Содержание кислорода, азота и углерода в таком Ц. в среднем соответственно 0,08; 0,04 и 0,15%. Для получения Ц. высокой чистоты его рафинируют йодидным способом. При этом происходит реакция:  $Zr (\text{тв. неоч.}) + 2I_2 \xrightarrow{200^\circ} ZrI_4 (\text{пар}) \xrightarrow{1300^\circ} Zr (\text{тв. чист.}) + 2I_2 (\text{пар})$ . В ходе реакции йод непрерывно регенерируется и вступает в реакцию с новыми порциями неочищенного Ц. при т-ре  $< 200^\circ C$ . Диссоциация йодида  $ZrI_4$  протекает при т-ре  $1250-1350^\circ C$  на раскаленной металлической нити. Ц. — один из наиболее перспективных конструкционных материалов для активной зоны реакторов на тепловых нейтронах, что обусловлено небольшим сечением захвата тепловых нейтронов, малой плотностью, достаточно высо-

кой т-рой плавания, малым значением коэфф. линейного расширения и высокой *коррозионной стойкостью* во многих агрессивных средах. Распространяется использование Ц. при изготовлении хим. оборудования, в произ-ве специальных сортов стали, а также *алюминия сплавов* и особенно *магния сплавов*. Двухокиси Ц. находит применение при изготовлений *огнеупорных материалов* с высокими эксплуатационными характеристиками. См. также *Цирконаты, Циркония сплавы*. Лит.: Филианд М. А., Семенова Е. И. Свойства редких элементов (Справочник). М., 1964; Корнилов И. И., Будберг П. В. Диаграммы равновесия металлов IV группы — титана, циркония и гафния. В кн.: Диаграммы состояний металлургических систем. М., 1968; Некрасов Б. В. Основы общей химии, т. 1. М., 1973; Металлургия циркония. Пер. с англ. М., 1959; Б л ю м е н т а л ь У. Б. Химия циркония. Пер. с англ. М., 1963; Д у г л а с Д. Металловедение циркония. Пер. с англ. М., 1975. П. Б. Будберг.

**ЦИРКОНИЯ СПЛАВЫ** — сплавы на основе циркония. Различают двух- и многокомпонентные Ц. с. с алюми-

нием, оловом, титаном, вольфрамом, ванадием, хромом, молибденом и ниобием. У Ц. с. с оловом (4%) и титаном (4%) при т-ре 500° С предел прочности на растяжение 35 кгс/мм<sup>2</sup> (предел текучести 22,5 кгс/мм<sup>2</sup>, относительное удлинение 18%), тогда как у чистого циркония при этой же т-ре предел прочности на растяжение равен 2,8—7,7 кгс/мм<sup>2</sup>. Мех. св-ва Ц. с. зависят от содержания легирующих компонентов (табл.), т-ры нагрева и условий термообработки. Наличие в сплаве вольфрама, кроме улучшения прочностных характеристик, позволяет осуществлять обработку Ц. с. при т-ре ниже т-ры рекристаллизации. Двух- и многокомпонентные Ц. с. с гафнием, титаном, танталом, ниобием и оловом наряду с повышенными прочностными характеристиками обладают высокой *коррозионной стойкостью*. Двухкомпонентные Ц. с., содержащие 0,5% Ta, 0,4—0,5% W или 1% Nb, обладают стабильной коррозионной стойкостью в воде при т-ре до 350° С. Многокомпонентные Ц. с. (при суммарном содержании в них 0,5—1,5% Sn, Fe, Ni, Nb или 1% Fe и Ni) стойки по отношению к воде и водяному пару при т-ре 350—400° С (в процессе испытания в течение 6000 ч толщина пленки коррозии не превысила 15 мкм). Если в Ц. с. с оловом (0,5—1%), железом (0,2%) и никелем (0,3%) содержится азот (~ 0,01%), это незначительно снижает коррозионную стойкость сплавов в воде при т-ре 370° С (при т-ре 450° С пленка коррозии толщиной 30—50 мкм появляется через 300 ч, а микротрещины пленки — через 1800—3000 ч). Ц. с. изготавливают из губчатого или компактного циркония сплавлением шихты вакуумно-дуговой, электроин или плазменной плавкой. Ферросиликоцирконий и ферроалюминоцирконий выплавляют в электродуговых печах из цирконового концентрата или двухокиси циркония алюмо- либо силикотермическим способом. Ц. с. применяются в атомной энергетике, что обусловлено малым эффективным сечением поглощения тепловых нейтронов, мех. прочностью при т-ре 550° С, высокой коррозионной стойкостью при повы-

Химический состав и свойства циркония сплавов

Содержание элементов, %	$\sigma_{0,2}$ , кгс/мм <sup>2</sup>	$\sigma_B$ , кгс/мм <sup>2</sup>	$\delta$ , %
Цирконий	25,2	39,7	33
Олово			
2,5	26,7	36,1	39
3,0	29,5	36,3	33
5,6	45,3	70,2	9
Алюминий			
0,8	34,9	49,1	33
1,4	59,5	85,1	9
Ванадий			
0,04	15,8	36,7	26
0,8	62,3	75,2	12
Вольфрам			
0,4	22,8	42,4	23
0,5	22,8	47,6	17
Гафний			
0,16	17	29,5	14,5
2,34	29,5	62,7	5
8,2	19,5	35,4	3,57
Титан			
3,2	29,5	60	17,3
35	78	92	2,7
50	79	98	1,5
Тантал			
1,0	10	30,8	19
3,0	15,5	38,5	15
7,5	33,2	54	17,5

шенкой т-ре в воде, щелочах и некоторых кислотах, возможностью применения слабообогатенного ядерного горючего и др. Ц. с. с титаном (10—45%), железом (20—55%) и марганцем (30—70%) пиррофорны и используются в качестве твердого топлива. В металлургии используют легирующие Ц. с. — ферроспилоцирконий (45% Zr), силикоцирконий (35—40% Zr), ферроалюминоцирконий (15—18% Zr), никель-цирконий (35—50% Zr). Ц. с. применяют также как раскисляющие и десульфуризирующие добавки к сталям. Добавки циркония повышают предел прочности, увеличивают сопротивление сжатию, ударную вязкость и пластичность конструкционных сталей. Введением циркония (0,15%) в стали, содержащие 2% С, достигается значительное по-

вышение сопротивления ударной нагрузке, что важно при изготовлении броневых плит. Присадка циркония (1—10%) повышает износостойкость быстрорежущей стали. Добавка циркония (0,1—0,2%) к литейным сталям повышает жидкотекучесть и улучшает мех. св-ва. Небольшие его добавки улучшают физ. св-ва меди сплавов — предел прочности на растяжение достигает 50 кгс/мм<sup>2</sup>, что значительно (на 50%) выше прочности неотожженной меди; т-ра отжига повышается до 500° С (см. также *Лигатура*).

Лит.: Л о в ц о в Д. П. Применение легатурных сплавов и соединений лития, бериллия, циркония и редкоземельных элементов в металлах и сплавах. М., 1961; Редкие элементы и титан в сплавах цветных металлов. М., 1962; Р о з е н ц в е й г Я. Д., Ш в е д о в Л. В., В е н е ц к и й С. И. Краткий справочник ферросплавщика. М., 1964; С а ж и н Н. П. Развитие в СССР металлургии редких металлов и полупроводниковых материалов. М., 1967. Н. Г. Дешевых, А. Г. Шукин.

## Ч

**ЧЕРЕПИЦА** — штучный кровельный материал из обожженной глины или затвердевшего цементно-песчаного раствора. Произ-во и применение обожженной глины (глиняной Ч.) началось в 5 в. до н. э. для постройки храма Посейдона и Парфенона. Различают глиняную Ч. пазовую ленточную, пазовую штампованную, плоскую ленточную, s-образную ленточную и коньковую. Лучший и ося. тип глиняной Ч. — пазовая ленточная. Ее размеры: длина  $400 \pm 5$ , ширина  $220 \pm 3$ , толщина  $20 \pm 3$  и  $165 \pm 3$  мм. Сырьем для произ-ва глиняной Ч. служат легкоплавкие глины средней и высокой пластичности с небольшой чувствительностью к сушке, не приводящие к деформации при сушке и обжиге, не содержащие вредных примесей (гальки, гипса, серного колчедана, крупных органических и особенно карбонатных) и крупного песка. С целью понижения пластичности, воздушной и огневой усадки,

предотвращения коробления при сушке и обжиге и улучшения формовочных и сушильных св-в высокопластичные глины смешивают с менее пластичными или в них вводят (10—20%) отопающие вещества (отопители) — песок, шамот, дегидратированную глину, иногда тонкомолотое топливо. Изготовление Ч. в основном аналогично изготовлению *глиняного кирпича*. Ч. — тонкостенное изделие, поэтому массу для нее подвергают особенно тщательной подготовке по пластическому способу. Глину при необходимости сначала смешивают с добавками, затем полученную смесь увлажняют и обрабатывают в машинах с целью удаления камней и других твердых включений, дробят, растирают и дополнительно увлажняют до получения пластичного теста с влажностью 18—24%, из которого затем формуют Ч. Для обработки сырья применяют ящичные питатели, глиномешалки, камневыведительные

валяцы, вальцы тонкого помола, глинонастиратели, бегуны мокрого помола, дырчатые вальцы. Ч. формуют гл. обр. пластическим способом на ленточных шнековых прессах, реже — на штамповочных прессах. Для формирования пазовой ленточной, плоской ленточной и коньковой Ч. применяют ленточные вакуумные прессы производительностью 1200—2400 штук в час. Пазовую штампованную Ч., имеющую более сложную форму, формуют в металлических (чугунных, стальных, бронзовых) или (редко) в гипсовых формах на салазочных и револьверных штамповочных прессах. После формования Ч. сушат с мягким режимом сушки, при этом линейная воздушная усадка глины не должна превышать 7%. Чаще всего применяют искусственную сушку, используя гл. обр. туннельные противоточные сушилки, реже — сушилки камерные. Теплоносителями в туннельных сушилках являются отходящие газы и нагретый воздух из зоны охлаждения печей, засасываемый из помещения наружный воздух (в летнее время) и нагретый воздух, поступающий из устройств в сушильном помещении спец. подтопков. Продолжительность естественной сушки 100 ч и более, искусственной — 48 ÷ 72 и даже 32 ÷ 36 ч. Максимальная т-ра теплоносителя 48—55° С. Остаточная (конечная) влажность высушенной Ч. 5—6%. После сушки Ч. подвергают обжигу до полного спекания черепка (т-ра 950—1050° С). При обжиге глина постепенно переходит в камневидное состояние, приобретает необходимые прочность и морозостойкость. Линейная огневая усадка не должна превышать 4%. Ч. обжигают в кольцевых или туннельных печах, а при небольшом объеме произ-ва иногда используют горны. В кольцевых печах Ч. обжигают, как правило, совместно с кирпичами и керамическими камнями, устанавливая ее над кирпичами или камнями в верхние ряды садки. Продолжительность обжига в кольцевых печах, включая садку и выгрузку Ч., 5—10 суток. Преимущества туннельных печей — более быстрый обжиг, лучшие условия труда в процессе садки изделий в печь и их выгрузки. В таких печах холодный воздух подается и

перемещается навстречу движению вагонеток с обожженной Ч., нагревается и поступает в зону обжига. Продолжительность обжига в туннельных печах 48—50 ч. Изготовление цементно-песчаной Ч. проще, чем глиняной, поскольку отпадает необходимость в обжиге. Оно может быть осуществлено в районах, где нет пластичных глин. Различают цементно-песчаную Ч. пазовую с двумя боковыми закраями, пазовую с двумя боковыми закраями и одним поперечным гребнем, а также коньковую. Размеры пазовой Ч.:  $400 \pm 5 \times 240 \pm 3$  мм при толщине  $10 \pm 2$  мм, кроющий (полезный) размер  $335 \pm 5$  и  $350 \pm 5$  на  $200 \pm 3$  мм. Размеры коньковой Ч.  $400 \pm 5 \times 200 \pm 3$  мм, кроющая длина  $335 \pm 5$  мм. Цементно-песчаную Ч. изготавливают из цементно-песчаных растворов состава: цемент : песок = 1 : 2 ÷ 4 при возможно более низком водоцементном отношении. Весьма эффективно использование цемента более высоких марок, а также пластифицированного и гидрофобного цемента, повышающих морозостойкость и долговечность черепицы. Песок применяют кварцевый, чистый, без примеси ила и глины, камней, растений и гальки, предпочтительнее — речной. Произ-во Ч. состоит из приготовления цементно-песчаного раствора, формования Ч. на металлических поддонах с помощью ручного или механизированного формовочного станка, выдерживания отформованной Ч. в течение суток и последующего естественного твердения во влажной среде в течение 28 суток либо ускоренного твердения при пропаривании в течение 10 ч. Цементно-песчаная Ч. может быть окрашена по всей толщине или только по поверхности минер. щелоче- и светостойким пигментом (охрой, суриком, редоксайдом, зеленью и т. д.). Ч. обладает большой огнестойкостью, атмосферо- и морозостойкостью, долговечностью, а также высокими архитектурными и эксплуатационными качествами. Долговечность ее повышают, обрабатывая кремнийорганическими полимерами. Ч. должна быть водонепроницаемой и выдерживать

не менее 25 циклов стандартного испытания на морозостойкость. При испытании на излом глиняной Ч. в воздушно-сухом состоянии разрушающая нагрузка составляет не менее 100 кг для 8-образной, 80 кг — для пазовой штампованной и 70 кг — для всех остальных. Прочность на излом цементно-песчаной Ч. в воздушно-сухом состоянии — не менее 45 кг. Недостатки Ч.: большая масса (35—70 кг/м<sup>3</sup>), хрупкость, необходимость большого уклона скатов крыши (30—45°). Маломерность и ручной способ укладки Ч. обуславливают большую трудоемкость устройства черепичной крыши. Ч. применяют для кровель жилых и пром. зданий в сельском, поселковом и городском малоэтажном строительстве. По сравнению с асбестоцементными материалами Ч. является лучшим кровельным материалом по физ.-мех. св-вам, сроку службы, а следовательно, эксплуатационным расходам и архитектурным качествам, однако ее себестоимость несколько выше. Свойства и состав Ч. — в ГОСТах 7487—55 и 1808—71. См. также *Силикальцит*.

*Лит.:* Устройство черепичной кровли. М., 1955; Мартынов П. Т., Никифоров В. С. Местные строительные материалы в сельском хозяйстве. М., 1957; Топоркова А. А. Глиняная черепица. М., 1968.

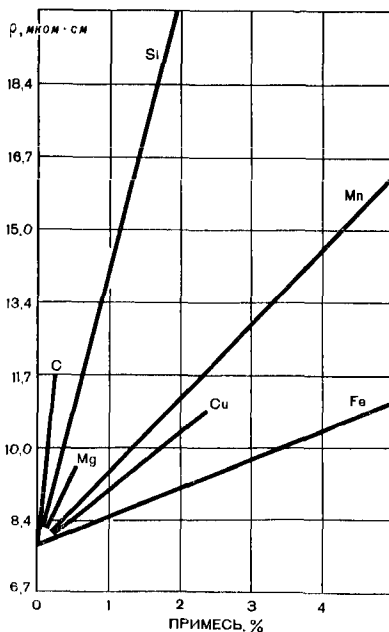
И. А. Рыбьев, Б. В. Спектор.

**ЧЕРНЕНИЕ** — создание на поверхности металлических изделий пленки черного цвета; разновидность *оксидирования*.

**ЧИСТЫЕ МЕТАЛЛЫ** — металлы, содержащие минимальное количество примесей. В пром. масштабах используют с 50-х гг. 20 в. Ч. м. подразделяют на технически чистые, химически чистые и особо чистые. В металлах технически чистых содержание основного хим. элемента обычно не превышает 99,9%; в металлах химически чистых оно, как правило, не ниже 99,99%, в металлах особо чистых — не ниже 99,999%. Ч. м. отличаются максимальными *электропроводностью*, *коррозионной стойкостью* и *ковкостью*, минимальными пределами *текучести* (т. е. высокой *пластичностью*). Произ-во Ч. м. состоит из получения чистых

хим. соединений металлов, восстановления их до металлов и тонкой очистки этих металлов. Затем из Ч. м. получают слитки, *монокристаллы* и изделия с наперед заданными свойствами и формами. В СССР с 1965 действует классификация металлов высокой чистоты (ультрачистых металлов). К высокочистым веществам относятся вещества более высокой степени чистоты, чем химические реактивы. Металлы относятся к высокочистым, если содержание каждой из примесей в них не превышает  $1 \cdot 10^{-4}\%$ . Высокочистым веществам в зависимости от числа и содержания лимитируемых примесей присваивают марки: эталонной чистоты ВЭЧ, особой чистоты ОСЧ. Маркировка «002ВЭЧ 3—5» означает, что содержание основного вещества 99,998% лимитируется тремя примесями, сумма которых составляет  $n \cdot 10^{-5}\%$ ; маркировка «ОСЧ 11—4» означает, что лимитируется 11 примесей и сумма их равна  $2,5 \cdot 10^{-4}\%$ . С увеличением чистоты повышаются пластичность

Зависимость удельного электросопротивления чистого никеля от содержания примесей.



металлов, их коррозионная стойкость, жаропрочность, электропроводность и др. физ. (рис.), хим., мех., технологические и эксплуатационные свойства. Титан, цирконий, ванадий, ниобий и хром после глубокой очистки от примесей кислорода, азота и водорода повышают пластичность. С увеличением содержания кислорода изменяются мех. свойства металла. Так, при  $t = 20^\circ \text{C}$  и содержании кислорода 0,03% предел прочности ниобия на растяжение составляет 28,9 кгс/мм<sup>2</sup>, его относительное удлинение 29%. Если же кислорода содержится 0,565%, то предел прочности 92,0 кгс/мм<sup>2</sup>, а относительное удлинение 9,8%. Для получения Ч. м. очистку обычно ведут в две стадии: сперва осуществляют глубокую очистку промежуточных хим. соединений, идущих для получения металлов, а затем — дополнительное рафинирование полученных металлов. Иногда для второй стадии очистки используют уже готовые металлы обычной технической степени чистоты. На первой стадии очистку соеди-

нений осуществляют следующими осн. способами: адсорбцией и ионным обменом; экстракцией органическими растворителями (жидкостной экстракцией); ректификацией; многократным пересаживанием элемента в форме труднорастворимого соединения; осаждением отдельных примесей из раствора; многократной перекристаллизацией из раствора. Вторую стадию очистки осуществляют несколькими способами: дистилляцией и ректификацией; перегонкой через субсоединения (т. е. через легколетучие ненасыщенные соединения металлов пониженной валентности) с последующим разложением; термической диссоциацией нестойких соединений; направленной кристаллизацией; зонной перекристаллизацией; электролитическим рафинированием в водных и органических растворах или в расплавленных средах; электроннолучевой плавкой в глубоком вакууме для отгонки лету-

# Условия дистилляции металлов

Металл	Температура плавления, °C	Давление (при температуре плавления), мм рт. ст.	Рекомендуемая температура испарения, °C	Верхнее значение температуры конденсации, °C	Вид конденсата
Литий	180,54	$1,26 \cdot 10^{-10}$	600—700	450	Жидкий
Натрий	97,83	$1,11 \cdot 10^{-7}$	300—350	200	»
Калий	63,41	$8,22 \cdot 10^{-7}$	200—250	150	»
Свинец	327,4	$1,22 \cdot 10^{-6}$	200—250	100	»
Цезий	28,60	$1,94 \cdot 10^{-6}$	150—200	50	»
Бериллий	1284	$3,24 \cdot 10^{-2}$	1350	2000	Твердый
Магний	650	2,8	600—650	500	»
Кальций	851	1,97	850—900	600	»
Стронций	770	1,91	950—1000	—	»
Барий	710	0,76	900—950	—	»
Цинк	419,5	0,15	460	300	Твердый и жидкий
Кадмий	321	0,115	450	280	То же
Галлий	29,76	$7,21 \cdot 10^{-38}$	1100—1150	900	Жидкий
Индий	156,6	$1,1 \cdot 10^{-19}$	1000	850	»
Олово	231,9	$4,48 \cdot 10^{-23}$	1100 (отгонка)	—	—
Мышьяк	816	35 ат	350	250	Твердый
Сурьма	630,5	$1,93 \cdot 10^{-1}$	750	500	Твердый и жидкий
Висмут	271,3	$4,8 \cdot 10^{-6}$	900	450	Жидкий
Селен	219	$5,39 \cdot 10^{-3}$	400	200	Твердый
Теллур	449,5	0,18	600—700	450	Твердый и жидкий

них примесей газов. Большое значение имеют процессы отделения металлов от примесей испарением в вакууме и конденсацией. В данном случае отделение и очистка основаны на различии в упругости паров разделяемых компонентов или основного металла и примеси. Процессы испарения в воздухе и конденсация лежат в основе очистки магния, кальция, цинка, кадмия и др. металлов (табл. с. 737). Испарение тугоплавких металлов (молибдена, вольфрама, тантала, рения, родия, палладия, осмия, иридия, платины) практически неосуществимо даже при  $t$ -ре  $1500^{\circ}\text{C}$ . Для получения особо чистых тугоплавких металлов главное значение имеет первая стадия очистки, т. е. глубокая очистка начальных и промежуточных соединений, идущих для получения металлов. Для очистки цветных и тугоплавких металлов от газов и легко летучих металлов применяют вакуумную плавку с помощью электронного пучка (луча). Этот метод позволяет снизить содержание газов в меди, вольфраме, молибдене и др. до  $10^{-4}\%$ , на один порядок уменьшается содержание примесей никеля, железа, меди и некоторых др. металлов, в результате чего резко возрастает пластичность металлов после электронно-лучевого переплава. Проверку чистоты металлов осуществляют по хим. составу или по физ. свойствам. Чаще всего параллельно применяют оба способа. Из хим. методов определения примесей широко применяют колориметрические методы, особенно спектрофотометрические (см. *Спектрофотометрический анализ*) в сочетании с экстракцией окрашенного соединения (повышение чувствительности реакции), из электрохимических методов (см. *Электрохимические методы анализа*) наиболее пригодны полярографический анализ и анализ кулонометрический. Получают распространение кинетические методы анализа, основанные на каталитическом эффекте, свойственном многим элементам в области малых концентраций. Наиболее чувствительным методом определения примесей является *активационный анализ*. Он позволяет

определять 70 элементов с точностью  $10^{-5}$ — $10^{-10}\%$ . Почти таким же чувствительным является *масс-спектральный анализ*. Он дает возможность определять газы в металлах, углерод, серу и некоторые металлы. *Атомно-абсорбционный спектральный анализ* более чувствителен, чем эмиссионно-спектроскопический (см. *Спектральный анализ*). Точность определения чистоты металлов с его помощью составляет  $10^{-2}$ — $10^{-7}\%$ . Ч. м. широко применяют в различных областях науки и техники. Создание жаропрочных материалов потребовало использования таких Ч. м., как вольфрам, молибден, титан, цирконий, ванадий, ниобий и тантал, с содержанием основного вещества не менее 99,98%; содержание примесей висмута, кадмия, олова, свинца, сурьмы и мышьяка допускалось не более  $1 \cdot 10^{-4}\%$ . Для получения конструкционных сплавов применяют чистые алюминий, магний, бериллий и редкоземельные элементы, а также титан и его сплавы, обладающие наибольшей удельной прочностью и высокой коррозионной стойкостью. Наиболее жесткие требования к чистоте металлов предъявляют к материалам, используемым для полупроводниковой техники.

Лит.: Иванов В. Е. [и др.]. Чистые и сверхчистые металлы. М., 1965; Финкельштейн Д. Н. Чистое вещество. М., 1965; Получение металлов высокой чистоты для полупроводниковой техники. М., 1969; Беляев А. И. Физико-химические основы очистки металлов и полупроводниковых материалов. М., 1973; Свойства и применение металлов и сплавов для электровакуумных приборов (Справочное пособие). М., 1973; Успехи аналитической химии. М., 1974.

В. А. Оболончик.

**ЧУГАЛЬ** — [от *чуг(ун)* и *ал(юминий)*] — жаростойкий алюминиевый чугун с пластинчатой формой графита. Разработан в СССР в 30-х гг. Содержал 1,2—2,0% С, 1,3—2,0% Si, 0,6—0,8% Mn, до 0,1% P, до 0,05% S и 20—24% Al. Предел прочности на изгиб 20—25 кгс/мм<sup>2</sup>, на растяжение 11—17 кгс/мм<sup>2</sup>, твердость 170—200 НВ. Ч. отличается жаростойкостью до  $t$ -ры  $1100^{\circ}\text{C}$  и стойкостью в перегретых парах серы, печных и сернистых газах, стоек против роста (см. *Рост чугуна*). Жидкотекучесть Ч. близка к жидкотекучести серого чугуна. Линейная усадка 2,4—2,6%,



е в два-три раза больше, чем серого чугуна, вследствие чего Ч. склонен к образованию трещин. Обработываемость Ч. удовлетворительная. В литом состоянии имеет однофазную металлическую основу — альфа-твердый раствор. Допускаются включения структурно-свободных карбидов (до 10%). Поверхность чугуна покрыта прочной пленкой окиси алюминия, защищающей основу от дальнейшего окисления. Ч. получают раздельной или совместной плавкой чугуна и алюминия. Из Ч. изготавливают детали обжиговых печей, эксплуатируемых в перегретых парах серы и сернистого газа, зубья, скребки, диффузоры печей для обжига колчедана, тигли для плавки алюминия, эксплуатируемые при т-ре до 1100° С. Широко применяют высоколегированные алюминиевые чугуны с пластичными и шаровидным графитом соответственно марок ЖЧЮ-22 и ЖЧЮШ-22, содержащие 1,6—2,5% С, 1,0—2,0% Si, 0,4—0,8% Mn, 19—25% Al, до 0,2% Р и до 0,08% S. Предел прочности на изгиб высоколегированных алюминиевых чугунов марок ЖЧЮ-22 и ЖЧЮШ-22 соответственно 22 и 35 кгс/мм<sup>2</sup>, на растяжение 9 и 25 кгс/мм<sup>2</sup>, твердость 140—286 и 241—375 НВ (при т-ре 20° С). Марки и хим. состав высоколегированных алюминиевых чугунов приведены в ГОСТе 7769—63.

Лит.: Александров Н. Н., Ключев Н. И. Технология получения и свойства жаростойких чугунов. М., 1964; Материалы в машиностроении. Справочник, т. 4. М., 1969. З. Д. Папченко.

**ЧУГУН** — сплав железа с углеродом (более 2%) и некоторыми другими элементами. Ч. подразделяют на доэвтектический, эвтектический и заэвтектический. Степень эвтектичности определяется хим. составом, часто ее выражают углеродным эквивалентом  $C_9 = C + 0,35 \text{ Si}$  или  $C_9 = C + 0,3 (\text{Si} + \text{P})$ . У эвтектического Ч. углеродный эквивалент 4,3%. На углеродный эквивалент влияют марганец, сера, никель, хром, медь, алюминий и др. элементы. С их учетом  $C_9 = C + 0,3 (\text{Si} + \text{P}) - 0,3 \text{ Mn} + 0,4 \text{ S} + 0,07 \text{ Ni} + 0,05 \text{ Cr} + 0,074 \text{ Cu} + 0,25 \text{ Al}$ . Кроме того, различают Ч. литейный, переплавный и специальный. Литейный чугун применяют гл. обр. для последующе-

го переплава и изготовления отливок. Из переплавного чугуна получают в основном сталь. Его все чаще применяют (в составе шихты) для производства ковкого чугуна, высокопрочного чугуна с шаровидным графитом, спец. и серого чугуна. Специальные Ч. (ферросплавы) служат присадкой для раскисления стали. Различают также чугуны легированный и нелегированный, алюминиевый чугун (см. также Чугаль), антифрикционный чугун, белый чугун, жаростойкий чугун, жаропрочный чугун, ковкий, высокопрочный с шаровидным графитом, высококремнистый (см. Кремнистый чугун), серый модифицированный (см. Модифицированный чугун), немагнитный (см. Немагнитный чугун, Номак, Нирезист), износостойкий (см. Износостойкий чугун, Нихард) и т. д. В зависимости от вида высокоуглеродистой фазы, кристаллизующейся из расплава, формы и количества графита Ч. подразделяют на серый, белый и половинчатый. В структуре серого Ч. нет первичных и эвтектических карбидов. В белом чугуне весь углерод, кроме находящегося в твердом растворе, присутствует в виде цементита или более сложных карбидов (напр., с марганцем, хромом). В половинчатом Ч. углерод содержится в виде цементита и графита. Если в структуре поверхностного слоя есть карбиды, сплав наз. отбеленным чугуном. Форма графита в Ч. — пластинчатая, хлопьевидная или шаровидная. Структура металлической основы, оцениваемая баллами, может быть перлитной, перлитоферритной, ферритной, сорбитной, трооститной, бейнитной, мартенситной, трооститоферритной или аустенитной. Так, площадь, занимаемая перлитом, оценивается десятью баллами, площадь, занимаемая включениями графита, — пятью. По баллам классифицируют также длину или диаметр включений графита, характер их распределения в сером чугуне. Св-ва Ч. определяются хим. составом, способом получения, структурой металлической основы, формой, количеством, размером и распределением графита включений. Прочность и пластичность Ч. чаще всего

определяют, испытывая его на изгиб, растяжение и ударную вязкость. На изгиб испытывают гл. обр. чугуны, в структуре которых содержится пластинчатый графит. На растяжение и ударную вязкость исследуют высокопрочный и ковкий чугуны. Твердость Ч. зависит от структуры металлической основы. Так, если основа ферритная, твердость  $100 \div 180$  HB, если перлитная —  $180 \div 240$ , сорбитная —  $240 \div 280$ , трооститная —  $300 \div 380$ , трооститоферритная —  $220 \div 270$ , мартенситная —  $380 \div 600$ , перлитоцементитная —  $380 \div 550$ , мартенситоцементитная —  $550 \div 700$  и аустенитная —  $140 \div 200$  HB. Важной характеристикой чугуна является *циклическая вязкость*, зависящая от формы включений графита, их количества и размеров. Логарифмический декремент колебаний, характеризующий темп затухания свободных колебаний, у белого чугуна  $2 \div 4$ , у чугуна с шаровидным графитом —  $5 \div 25$ , у ковкого чугуна —  $8 \div 15$ , у чугуна с пластинчатым графитом —  $20 \div 300$ , у стали — 4. Из всех железоуглеродистых сплавов Ч. обладает наибольшей *жидкотекучестью*, что позволяет отливать из него тонкостенные изделия со сложной конфигурацией. Жидкотекучесть определяется т-рой заливки и хим. составом (табл.), возрастающей с увеличением содержания кремния, фосфора (см. *Фосфористый чугун*) и особенно углерода. Минимальная

жидкотекучесть — у дозвлектического Ч., максимальная — у Ч. эвтектич. жидкотекучесть чугунов с пластинчатым и с шаровидным графитом примерно одинакова. Модифицирование Ч. комплексными модификаторами (см. *Модифицирующие материалы*) способствует повышению жидкотекучести высокопрочного чугуна по сравнению с жидкотекучестью исходного чугуна с пластинчатым графитом. Усадка происходит при охлаждении Ч. в форме. Общий объем усадочных раковин и усадочной пористости определяется объемной усадкой сплава при кристаллизации. В чугуне, легированном алюминием, хромом, марганцем, а также в высококремнистых чугунах объем усадочных раковин больший, чем в чугунах нелегированных. Предотвращают образование усадочных дефектов направленным затвердеванием, модифицированием или установкой прибылей. Повышенной линейной усадкой отличаются легированные чугуны. Кроме усадки, в Ч. наблюдаются такие дефекты, как отбел, трещины, неметаллические включения, газовые раковины, пленки, графитная снесь, точечный и междендритный эвтектический графит, рост чугуна. Высокопрочному чугуну присущи «черные пятна», состоящие гл. обр. из сульфидов, окислов магния и графита. Несмотря на большую структурную неоднородность, Ч. (особенно легированный) обладает высокой *коррозионной стойкостью* во многих агрессивных средах (см. *Коррозионностойкий чугун*).

Химический состав, температура заливки и жидкотекучесть чугунов

Содержание элементов, %												Температура заливки, °C	Жидкотекучесть (длина спираль), мм
C <sub>общ</sub>	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Al	Mg	Ca	PЗМ		
2,55	0,93	0,25	0,018	0,001	—	—	—	21,4	—	—	—	1400	580
2,52	0,92	0,32	0,012	0,002	—	—	—	11,2	—	—	—	1400	770
3,31	2,10	0,69	0,20	0,094	—	—	—	—	—	—	—	1360	1350—1400
3,46	2,49	0,79	0,21	0,043	2,2	—	—	—	—	—	—	1360	1000—1100
3,23	5,10	0,08	0,24	0,048	0,018	—	—	—	—	—	—	1340	1000
2,84	5,20	0,72	0,20	0,006	—	—	—	—	0,081	—	—	1320	680
3,62	2,4	0,83	0,14	0,08	0,1	—	0,1	—	—	—	—	1380	1380—1400
3,42	2,8	0,81	0,12	0,01	0,1	0,1	—	0,1	0,039	0,052	0,06	1380	1450—1500
3,49	2,81	0,73	0,13	0,01	0,11	0,10	—	—	0,049	—	—	1380	1380—1400

графитом более коррозионностоек, чем чугуун с пластинчатым графитом. Низколегированный хромоникелевый Ч. стоек в щелочах и их водных растворах. Высококремнистые чугуны (ферросилиды, содержащие 15—18% Si) стойки почти во всех к-тах и щелочах (за исключением плавиковой и соляной к-т, а также щелочей при повышенной т-ре). Стойкость ферросилида в соляной к-те повышают, легируя его молибденом (до 1%), иногда никелем (до 1%). Такой сплав наз. а н т и х л о р о м. Высокая коррозионная стойкость высокохромистых чугунов обусловлена пассивирующей пленкой, образующейся на их поверхности. Стойкость аустенитного высокопрочного чугуна (нирзиста) в 14%-ной соляной к-те примерно в 20 раз больше, чем стойкость *нержавеющей стали* марки Х18Н10Т. В 75%-ной серной к-те такой чугуун более коррозионностоек (в два раза), чем эта сталь. В щелочных средах (10%-ный аммиак, 20%-ный раствор гашеной извести, 40%-ный раствор едкого натра) коррозионная стойкость нирзиста сравнима со стойкостью нержавеющей стали марки Х18Н10Т. Коррозионная стойкость Ч. (серого 0,03—0,085 мм/год, белого 0,045, ковкого 0,045—0,08, перлитного 0,05—0,07, ферритного 0,025—0,105 мм/год) в условиях воздействия морской воды выше коррозионной стойкости стали (0,09—0,22 мм/год). Определяют ее по потере массы образца (г/м<sup>2</sup>·ч) либо по глубинному показателю — скорости *коррозии металлов* (мм/год). Повышают коррозионную стойкость Ч. модифицированием (особенно кальцием и барием). Износостойкость Ч. при заданных условиях трения определяется в первую очередь природой и количеством структурных составляющих. В абразивных условиях изнашивания применяют Ч., легированный молибденом (0,3—1,0%) и никелем (0,8—1,2%), с мартенситной структурой, ферросилид, отбеленный и белый (в т. Ч. *хромистый чугуун*) чугуны. Износостойкость низколегированного белого Ч. повышают присадкой титана, бора, хрома и марганца. Износостоек также высокохромистый Ч., структура к-рого состоит из карбида хрома (Cr, Fe)<sub>7</sub>C<sub>3</sub> и ме-

таллической основы — легированного *аустенита* или продуктов его распада (в зависимости от скорости охлаждения и термической обработки). По мех. св-вам высокохромистый Ч. превосходит легированный белый. В условиях гидрабразивного изнашивания износостоек аустенитный чугуун (пихард). При повышенной т-ре используют высокохромистые Ч. с ферритной, мартенситной и аустенитной металлическими основами. В условиях сухого трения износостойкостью отличаются Ч. перлитного класса в основном с повышенным содержанием марганца, хрома, с добавками никеля, титана, молибдена и меди. Ч. с перлитной, трооститной и сорбитной металлическими основами износостойки в условиях трения со смазкой. Физические св-ва Ч. зависят от хим. состава и структуры. Так, плотность белого Ч., понижающаяся с увеличением содержания углерода, кремния и фосфора, составляет 7,4—7,75 г/см<sup>3</sup>, серого — 6,9—7,4, ковкого черпосердечного ферритного и перлитного — соответственно 7,2—7,3 и 7,3—7,45, ковкого белосердечного — 7,3—7,7, высокопрочного ферритного и перлитного соответственно 7,0—7,2 и 7,25—7,35 г/см<sup>3</sup>. Чем выше марка и прочность, тем выше плотность Ч. Уменьшается плотность с увеличением толщины отливки вследствие увеличения степени *графитизации*. Низкой *магнитной проницаемостью* отличается парамагнитный Ч. (аустенитный и алюминиевый ферритный). Магнитно-мягкий Ч. (с ферритной, перлитной и трооститной металлическими основами) характеризуется узкой петлей гистерезиса, высокой индукцией и насыщением в сильных и слабых полях, высокой магнитной проницаемостью и малой *коэрцитивной силой*. Теплопроводность и связанные с ней коэфф. *температуропроводности* и тепловой активности влияют на условия кристаллизации, термические напряжения, качество Ч. Теплопроводность Ч. понижается с увеличением содержания кремния. Чем больше феррита в структуре Ч., тем она выше. У высокопрочного Ч. значительно меньшая теплопроводность, чем у серого. Ч. выплавляют

в доменных печах (см. *Доменный чугун*), вагранках, электр. (дуговых, индукционных), пламенных и мартеновских (см. *Мартеновский чугун*) печах. В индукционных электр. печах выплавляют синтетический чугун, науглероживая раслав стальную стружку, скрапа и присаживая ферросплавы. Иногда чугун получают дуплекс-процессом (вагранка и электр. печь, дуговая и индукционная печь, доменная и электр. печь) и очень редко — триплекс-процессом (напр., вагранка, дуговая и индукционная электр. печь). Эти процессы позволяют повысить стабильность модифицирования при произ-ве высокопрочного Ч. с шаровидным графитом. Чтобы получить Ч. с перлитной основой, в качестве шихты используют *природнолегированный чугун*. Высококачественный серый Ч. получают, добавляя в шихту стальной лом, *зеркальный чугун*. Качество Ч. во многом зависит от качества шихтовых материалов, от режима плавки, процессов рафинирования (десульфурации, дегазации и т. д.) и термовременной обработки (т-ры перегрева и продолжительности выдержки в жидком состоянии), влияющей на состояние углерода в жидком металле. Термическая обработка резко улучшает физико-механические св-ва и расширяет область применения сплава. Однако серый Ч. в основном не подвергают термической обработке. Св-ва

ковкого Ч. улучшают высокотемпературным графитизирующим и ферритизирующим (низкотемпературным) отжигом, св-ва высокопрочного Ч. — *нормализацией*, графитизирующим и ферритизирующим отжигом, *изотермической закалкой*. Износостойкость и коррозионную стойкость Ч. повышают, применяя *химико-термическую обработку*. Чугуны исследуют *металлографическим анализом*, *рентгеноструктурным анализом*, *спектральным анализом*, *химическим анализом*, а также различными методами *дефектоскопии*. Ч. используют в черной металлургии (изложницы, поддоны, валки, трубы и др.), в хим. и нефтяном машиностроении (корпусные детали компрессоров, коленчатые валы, цилиндры, блоки, шестерни и т. д.), в станкостроении (напр., станины, ползуны, салазки, плашайбы, зубчатые колеса, шкивы, разметочные плиты), в автомобильном и тракторном машиностроении (задние мосты, блоки цилиндров, головки, гильзы, поршневые кольца, шатуны, тормозные барабаны, диски и др.), в сельскохозяйственном машиностроении (шестерни, муфты, рычаги, ступицы, крышки, звездочки), в строительстве (радиаторы, трубы, вентили, вилы и т. д.). См. также *Гематит*.

*Лит.*: Гиршович Н. Г. Кристаллизация и свойства чугуна в отливках. М.—Л., 1966; Материалы в машиностроении, т. 4. М., 1969; Бунин К. П., Малиновская Я. Н., Таран Ю. Н. Основы металлографии чугуна. М., 1969; Литовка В. И. [и др.]. Циклическая вязкость чугуна. К., 1973. М. В. Воложенко.

## Ш

**ШАМОТ** (франц. *chamotte*) — алюмосиликатный *огнеупорный материал*. В зависимости от исходного сырья различают Ш. глинистый и каолиновый. Г л и н и с т ы й Ш. и изделия из него подразделяют на классы О, А, Б и В с *огнеупорностью* не ниже соответственно 1750, 1730, 1670 и 1580° С. К а о л и н о в ы й Ш. и из-

делия из него подразделяют на классы О и А с *огнеупорностью* не ниже соответственно 1750 и 1730° С. Осн. составляющие Ш.: 30—45%  $Al_2O_3$ ; 54—70%  $SiO_2$ ; 4—7%  $TiO_2$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $CaO$ ,  $MgO$ ,  $K_2O$ ,  $Na_2O$ . Ш. изготавливают из каолина или глины с низким содержанием окислов железа и щелочных металлов, обжигая сформо-

ванные брикеты или куски глины до спекания. Обожженный продукт сортируют, измельчают и рассеивают по фракциям. Предельная величина зерен Ш. 3 ÷ 4 мм при содержании мелкой фракции (< 0,5 мм) 40—45%. Регулируя зерновой состав шамота, получают изделия с необходимыми св-вами. Различают обычные шамотные огнеупоры, состоящие из связующей огнеупорной глины (50%) и шамота (50%), и многошамотные огнеупоры с иным содержанием огнеупорной глины (15%) и шамота (85%). Шамотно-каолиновые огнеупоры обладают более высокими *термостойкостью* и *щелочестойкостью*, чем шамотно-глинистые. Ш. в виде зернистого порошка используют для отощения (уменьшения *пластичности* и *усадки* при спекании) огнеупорной глинки при произ-ве шамотных огнеупорных изделий, приготовления растворов для огнеупорной кладки и вводят в шихту др. керамических масс. Из шамотных масс изготавливают домашний и ковшовый кирпич, фасонные изделия для подвешного свода нагревательных печей и колодцев, стаканы, воронки и др. сталеразливочный огнеупорный принас, брусья и др. огнеупорные изделия для бассейна и насадок регенераторов стекловаренных печей и т. д. Шамотные огнеупорные материалы общего назначения изготавливают в соответствии с ГОСТом 390—69. См. также *Литейные материалы*.

*Лит.*: Химическая технология керамики и огнеупоров. М., 1972; Производство огнеупоров полусухим способом. М., 1972.

А. М. Черепанов.

**ШАРИКОПОДШИПНИКОВАЯ СТАЛЬ** — то же, что и *подшипниковая сталь*.

**ШЕЕЛИТ** [по имени швед. химика К. Шееле (K. Scheele)],  $\text{Ca}[\text{WO}_4]$  — минерал класса *вольфрамов* и *молибдатов*. Разности: сейригит (или 'молибдосеелит') — до 24%  $\text{MoO}_3$ ; купрошеелит — до 7%  $\text{CuO}$ . Состав (%):  $\text{CaO}$  — 19,4;  $\text{WO}_3$  — 80,6. Примеси: молибден, медь, хром, ванадий, редкоземельные элементы и др. Структура островная, сингония тетрагональная, вид симметрии тетрагонально-бипирамидальный. Встречается в виде зернистых выделений, друз и отдельных кристаллов, преимущ. бипирамидальной формы (октаэдроподобных). Главные формы

{111} и {101}. Редко отмечаются таблитчатые кристаллы с макс. развитием граней {001}. Часты двойники прорастания по {110}, обычно трудноотличимые от монокристаллов. Спайность по {111} совершенная (см. *Спайность минералов*). *Плотность* 5,8—6,2 г/см<sup>3</sup>, уменьшается при замещении вольфрама молибденом (плотность сейригита снижается до 5,48). *Твердость* 4,5—5,0. Бесцветный до белого, желтовато-белый, бледно-желтый, иногда буровато-зеленый, красноватый. Черта белая (см. *Цвет минералов*). Блеск стеклянный, переходящий в алмазный, жирноватый (см. *Блеск минералов*). Излом перовый (см. *Излом минералов*). Показатели преломления:  $n_g = 1,937$ ;  $n_m = 1,920$ ;  $n_g - n_m = 0,017$ . Под воздействием рентгеновских, ультрафиолетовых и катодных лучей флюоресцирует в ярких голубовато-белых тонах. Способен генерировать когерентные волны. Типичный минерал контактово-метасоматических и гидротермальных процессов. Широко распространен в месторождениях скарнового типа и кварцевых жилах. Ш. — минерал стойкий и может накапливаться в россыпях. Получают его сплавлением ванадата натрия с хлоридами кальция и натрия, нагреванием осажденного ванадата кальция с кальцием в струе хлороводорода, как продукт *сублимации* при нагревании смеси ванадата кальция с хлоридами натрия и калия. Из Ш. добывают вольфрам. Кристаллы Ш. используют в квантовой радиоэлектронике.

*Лит.*: Ветехтин А. Г. Минералогия. М., 1950; Лазаренко Е. К. Курс минералогии. М., 1971; Дзана Дж. Д. (и др.). Система минералогии, т. 2, толутом 2. Пер. с англ. М., 1954.

О. И. Матковский.

**ШЛАК** (нем. Schlacke — окалина) — побочный продукт металлургических плавильных процессов, а также процесса сжигания тверд. топлива. Металлургический Ш. образуется в результате сплавления *флюсов* с соединяемыми, несплавленными или слабоплавленными в жидком металле (гл. обр., с пустой породой и золой). При выплавке чугуна и стали получается 0,2—1 т шлака на 1 т метал-

ла, при выплавке цветных металлов — до 150 т (на 1 т никеля) и 10—30 т (на 1 т меди). Плотность Ш. (1,5—4 г/см<sup>3</sup>) намного меньше, чем плотность металлов, вследствие чего он покрывает поверхность расплава, защищая ее от воздействия газовой среды печи и усваивая всплывающие примеси и выделяющиеся окислы.

Созданы Ш. для электрошлакового переплава металлов, а также синтетический Ш., который выплавляют в шлакоплавильных печах. Доменный Ш. используют в произв-ве шлакобетона, шлакопортландцемента, шлаковой пемзы, шлакопемзобетона, заполнителей для бетонов и растворов и др. Некоторые виды доменных и др. Ш. применяют для изготовления шлакописталлов. Осн. мартеновский Ш. применяют гл. обр. в качестве

Таблица 1. Химический состав металлургических шлаков

Шлак	Содержание окислов, %					
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	FeO	MnO
Доменный коксовой плавки	32—42	8—26	37—48	3—10	1—4	0,3—5,2
Мартеновский основной плавки	20—30	5—10	10—20	5—10	10—30	3—10
Никелеплавильный	39—45	9—17	5—23	5—9	14—32	0,5
Медеплавильный	29—40	3—9,5	6—13	1—3	33—48	0,5—1

Металлургический Ш. отличается *жидкотекучестью* (вязкость 5—10 пз), что облегчает разделение металла и шлака при выпуске из печи. *Теплопроводность* Ш. относительно мала (1—1,5 ккал/м·ч·град), удельная *теплоемкость* 0,2 ÷ 0,25 ккал/кг град. В зависимости от хим. состава (табл. 1) различают Ш. основные (показателем основности служит отношение суммы основных окислов к сумме окислов кислотных — CaO/SiO<sub>2</sub>) и кислые. В доменном произв-ве основным наз. Ш. с показателем основности, равным или большим единицы, кислым — Ш. с показателем основности, меньшим единицы. В мартеновском произв-ве Ш. с показателем основности 1,3 ÷ 1,5 — кислый, с показателем 1,8 ÷ 2,2 — средней основности, с показателем 2,5 и выше — повышенной основности. Ш. с высоким содержанием *диоксида кремния* наз. силикатным. По содержанию окиси железа в свободном состоянии различают Ш. окислительные, или железистые (свыше 10% FeO), и восстановительные (менее 10% FeO). В зависимости от строения излома Ш. подразделяют на стекловидные, или эмалевидные, и камневидные. Кроме того, металлургические Ш. бывают доменные, мартеновские, бессемеровские, томасовские, электросталеплавильные, сварочные, ваграночные, медеплавильные и др.

флюсов; бессемеровский и сварочный Ш. добавляют в шихту, частично заменяя руду. Томасовский Ш. (томасшлак) используют в основном как удобрение; медеплавильный Ш. идет на изготовление *брусчатки*, блоков, труб, армированных балок и плит. Синтетический Ш. применяют для раскисления, обесфосфоривания, обессеривания и других процессов обработки жидкого металла. *Топливный Ш.* образуется в результате оплавления или спекания минер. части твердого топлива (гл. обр., углей). При сжигании углей в виде кусков получается Ш. с примесью зольных частиц, при сжигании углей в виде пыли — тонкодисперсные золи с примесью шлаков (табл. 2). Топлив-

Таблица 2. Химический состав топливных шлаков

Шлак	Содержание окислов, %			
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO + MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
От сжигания углей в виде кусков	49—56	22—39	1,2—3,7	22—26
От сжигания углей в виде пыли	47—53	29—43	1—7	16—20

ный Ш. применительно к заполнителям для бетонов и растворов, а также для произ-ва шлакоцементных изделий (блоков, панелей и т. д.) и шлакозолоцементов.

Лит.: Элинзон М. П. Шлаки, как заполнитель для легких бетонов. М., 1959; Металлургические шлаки и применение их в строительстве. М., 1962; Довгопол В. И. Использование шлаков черной металлургии. М., 1969. И. И. Быхов.

**ШЛАКОБЕТОН** — бетон, получаемый в результате затвердевания смеси вяжущего материала, воды и шлаковых заполнителей. Название «шлакобетон» относится в основном к бетону, в котором использованы топливные, а также металлургические отвалы, гранулированные и литые шлаки. Сочетание шлака (в качестве крупного заполнителя) с мелким заполнителем иного вида образует составное наименование бетона (напр., *шлакозолобетон*), а указание способа образования ячеистой структуры межзеренного пространства обуславливает более сложное название (напр., *газшлакозолобетон* или *пеношлакозолобетон*). Применение шлаков как попутных продуктов энергетики и металлургии позволяет значительно снизить себестоимость заполнителей, сократить нерациональное использование земельных угодий, уменьшить загрязнение окружающей среды в районах произ-ва осн. продукции. Для изготовления заполнителей этой категории в основном используют доменные шлаки. При обработке огненно-жидкого шлака водой получают гранулированный шлак и *шлаковую пензу*, которые применяют преим. для легких бетонов (напр., *шлакопемзобетона*). У бетонов на шлаковых заполнителях лучшие теплоизоляционные свойства, чем у обычных легких бетонов, что объясняется анизотропностью шлакового стекла. Для тяжелых Ш. используют литой шлаковый щебень, получаемый дроблением остывшего вещества, образующегося при послойном сливе огненно-жидкого шлака в бетонированные траншеи. Аналогичен по свойствам, но ниже качеством щебень из отвалных шлаков. В меньшем объеме освоено изготовление заполнителей для Ш. из шлаков сталелитейного, ферросплавного, фосфорного и др. производств. Независимо от природы сырья

и специфики производства к заполнителям для Ш. наряду с инвариантными общими требованиями ГОСТов предъявляются специально нормируемые, количественно дифференцированные показатели: собственная прочность на сжатие (в цилиндре), стойкость против силикатного и железистого распадов, *морозостойкость*, неспособность вызывать коррозию стальной арматуры. В качестве мелкого заполнителя (песка) используют мелочь, образующуюся при дроблении материала на щебень или получаемую спец. измельчением до размеров  $0,14 \div 5$  мм, а также из гранулированного шлака. Крупный заполнитель (щебень) получают в результате дробления и распада материала до размеров  $5 \div 70$  мм. Вяжущими обычно служат *портландцемент* и *шлакопортландцемент*. Состав Ш. заранее рассчитывают и уточняют пробными замесами. Так же осуществляют перемешивание, формирование и уплотнение бетонной смеси. Ш. затвердевает в естественных или искусственно создаваемых тепло-влажностных условиях. Важнейшие показатели Ш.: объемная масса в воздушно-сухом состоянии  $1200 - 2100$  кг/м<sup>3</sup>; предел прочности на сжатие  $25 - 400$  кгс/см<sup>2</sup>; коэфф. теплопроводности  $0,45 - 0,90$  Вт/м·град. Из Ш. изготовляют блоки, плиты, панели для стен и перекрытий и др. несущие и ограждающие сборные, а также монолитные конструкции. Применение заполнителей из доменного шлака для изделий с предварительно напряженной арматурой должно быть обосновано спец. исследованиями, определяющими степень воздействия серы шлака на арматуру. Возможно применение жаростойких Ш. в армированных и неармированных монолитных и сборных частях теплотехнических сооружений при эксплуатационной температуре до  $800^\circ\text{C}$ .

Свойства и характеристики заполнителей для Ш. изложены в ГОСТах 5578—65 и 9760—75.

Лит.: Федькин Н. И., Дьямант М. И. Высокопрочный мелкозернистый шлакобетон. М., 1975; Бетон и железобетон на шлаковых заполнителях. Челябинск, 1975. Н. Р. Чермятин.

**ШЛАКОВАЯ ПЕМЗА**, термо-зит — пористый материал, получаемый обработкой расплавленных металлургических шлаков водой или водовоздушной смесью. Пром. производство его в СССР начато в 1957. Ш. п. подучают в виде пористых кусков различных размеров с последующим дроблением и рассевом на фракции. В зависимости от размера зерен Ш. п. подразделяют на фракции: щебень — от 5 до 10, от 10 до 20 и от 20 до 40 мм; песок — рядовой с зернами любых размеров менее 5 мм, мелкий — с зернами менее 1,25 мм и крупный — с зернами от 1,25 до 5 мм. Песок в зависимости от насыпной плотности (объемной массы) подразделяют на марки: 600, 700, 800, 900, 1000, 1100 и 1200. Марки щебня по насыпной плотности: 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900 и 1000. В зависимости от насыпной плотности марки щебня по прочности должны быть соответственно не менее П25, П35, П50, П75, П100, П125, П200 и П250. Для конструктивно-теплоизоляционных бетонов насыпная плотность — не выше марки 700, морозостойкость — не менее Мрз15. Объемная плотность Ш. п. зависит от вида шлаковых расплавов. Более высокие показатели характерны при использовании доменных шлаков от выплавки *передельных чугунов*, более низкие — от выплавки *литейных чугунов* и шлаков хим. промышленности, отличающихся большой скоростью увеличения вязкости при охлаждении, что способствует фиксации в поризуемой массе большего количества газовых выделений. Прочность Ш. п. зависит от микроструктуры твердой части. Наибольшими показателями прочности обладают материалы, у которых микрокристаллические образования составляют  $40 \div 60\%$  массы, а размер пор не более  $1 \cdot 10^{-3}$  м. С увеличением размера пор снижается прочность, увеличивается объем пустот в смеси зерен *заполнителей*, что вызывает повышенный расход вяжущего. Стоимость Ш. п. ниже стоимости других видов искусственных пористых заполнителей в связи с отсутствием затрат на добычу сырья и тепловую обработку. Техничко-экономиче-

ские показатели легких бетонов с использованием заполнителей из Ш. п. наиболее высоки, если прочность зерен Ш. п. не ниже требуемой прочности бетона. Водопоглощение щебня из Ш. п. 15—25% в течение суток, что учитывают при подборе составов бетонов. Зерновые составы каждой фракции щебня регулируются ГОСТами 9757—73, 9760—75. См. также *Шлакопемзобетон*.

Лит.: Григорьев В. С. Технология производства пористых шлаковых заполнителей для легких бетонов. К., 1963.

В. С. Григорьев.

**ШЛАКОВЫЕ ВКЛЮЧЕНИЯ** в металлах — включения, представляющие собой гл. обр. макроскопические неметаллические частицы *шлака*. Различают Ш. в. экзогенные — застрявшие (запутавшиеся) кусочки в основном шлака при заводской неправильной формы и эндогенные — укрупненные неметаллические включения сферической или каплевидной формы, образующиеся при раскислении стали (напр., диффузионно). Укрупнению эндогенных Ш. в. способствуют *коалесценция* жидких частиц, спекание твердых и *адгезия* жидких и твердых частиц. Наиболее интенсивно укрупнение происходит в результате коалесценции жидких частиц, между которыми при соударении возникает относительно большая поверхность контакта. Размер включений от 15—20 мм до нескольких миллиметров.

Шлаковые включения в сварном шве, выявленные на растровом электронном микроскопе в режиме вторичных электронов,  $\times 200$ .





III. в. попадая в металл в процессе металлургической обработки и сварки, ухудшая его мех. св-ва. Чаще всего они появляются в результате мех. откалывания и погружения в жидкий металл кусочков шлака, к-рые не успевают или не могут всплыть. В процессе сварки III. в. (рис.) попадают в металл из-за неполного удаления шлаковой корки с поверхности шва, затекания шлака в корень шва, несплавления шва с кромками основного металла, плохой очистки при многопроходной сварке и т. д. III. в. выявляют металлографическим анализом, электронным микроскопическим анализом, а также методами рентгеновской дефектоскопии и гамма-дефектоскопии. Засоренность включениями уменьшают, прибегая к защите металла от попадания шлака, интенсификации конвекционных потоков, коагуляции включений, а также подбору соответствующих раскислителей.

Лит.: Підгаєцький В. В. Пори, включения і тріщини в зварних швах. К., 1970; Металлургия стали. М., 1973; Электрометаллургия стали и ферросплавов. М., 1974.

В. И. Карманов.

**ШЛАКОПЕМЗОБЕТОН**, термовзито бетон — бетон на заполнителях из поризованного металлургического шлака; разновидность легкого бетона. В пром. масштабах используется с 1957. По назначению III. подразделяют на теплоизоляционный, конструктивно-теплоизоляционный и конструктивный; по структуре — на плотные, в к-рых межзеренная пустотность заполнена раствором; поризованные — с поризованным раствором; неплотные — с частичным заполнением межзеренной пустотности крупного заполнителя раствором и крупнопористые, изготовляемые без мелкого заполнителя, при расходе вяжущего не более  $300 \text{ кг/м}^3$ . Осн. место в стр-ве занимают конструктивно-теплоизоляционные III., применяемые для изготовления ограждающих и несущих конструкций. Объемная плотность таких III.  $700 \div 1600 \text{ кг/м}^3$ ; предел прочности на сжатие  $50\text{—}200 \text{ кгс/см}^2$ ; морозостойкость  $35 \div 100$  циклов; коэфф. теплопроводности  $56\text{—}95 \text{ ккал/м} \cdot \text{г} \cdot \text{град}$ . Сорбционная влажность при  $t\text{-ре } 20^\circ \text{C}$  и относительной влажности воздуха  $40 \div 100\%$  составляет  $1,5 \div 5,5\%$ , водопоглощение

при выдержке в воде в течение суток  $11,5 \div 20\%$ . С увеличением объемной плотности водопоглощение снижается. Пористые шлаковые заполнители обладают большей деформируемостью по сравнению с деформируемостью плотных заполнителей из горных пород и меньшей теплопроводностью, что обуславливается воздушными включениями и значительным количеством стекловидной фазы (от 40 до 60%). В связи с этим деформируемость конструктивно-теплоизоляционных III. выше, а теплопроводность ниже, чем у обычных тяжелых бетонов равной прочности. Средние значения начальных модулей упругости у плотных конструктивно-теплоизоляционных III. с прочностью от 50 до  $200 \text{ кгс/см}^2$  составляют соответственно  $50\,000\text{—}70\,000$  и  $115\,000\text{—}150\,000 \text{ кгс/см}^2$ . Нижние значения — при объемной плотности заполнителей до  $700 \text{ кг/м}^3$ , верхние — выше  $700 \text{ кг/м}^3$ . В зависимости от структуры III., вида легкого песка (шерстлявого) и способа тепловой обработки (автоклавный) величины модулей упругости могут значительно отличаться от приведенных, поэтому при расчетах эти величины определяют экспериментально. Пористые шлаковые заполнители поглощают много влаги (до 25%), что учитывают при подборе составов III. и тепловой обработке изделий из III. При возведении жилых зданий применение однослойных панелей из конструктивно-теплоизоляционных III., вместо панелей из обычного бетона с утеплителем, уменьшает общую трудоемкость на 15—20% и снижает стоимость  $1 \text{ м}^2$  жилой площади на 5—8%. Стоимость конструктивно-теплоизоляции. III. ниже стоимости легких бетонов на других видах искусственных пористых заполнителей вследствие более низкой стоимости шлаковой пемзы. Объемная плотность теплоизоляционных III. не выше  $500 \text{ кг/м}^3$ , коэфф. теплопроводности не более  $0,30 \text{ ккал/м} \cdot \text{г} \cdot \text{град}$ . Конструктивные III., применяемые в несущих конструкциях, к к-рым не предъявляют требования по теплоизоляционным св-вам, характеризуются объемной плотностью  $1400 \div 1800 \text{ кг/м}^3$ , их

марки по прочности 100 ÷ 400. Ш. при объемной плотности до 1800 кг/м<sup>3</sup> относится к легким бетонам, а при объемной плотности до 2200 кг/м<sup>3</sup> — к облегченным.

Лит.: Бужевич Г. А. Легкие бетоны на пористых заполнителях. М., 1970; Иванов И. А. Технологии легких бетонов на искусственных пористых заполнителях. М., 1974. В. С. Григорьев.

**ШЛАКОПОРТЛАНДЦЕМЕНТ** — портландцемент, содержащий доменный гранулированный шлак. Характеризуется высокой хим. стойкостью, высоким коэфф. использования активности при гидротермальной обработке, пониженным тепловыделением при твердении, небольшой водопроницаемостью, медленным нарастанием прочности в начальный период твердения. Бетоны и растворы на Ш. отличаются небольшими объемными деформациями. Марки Ш. — 200, 300, 400 и 500; начало схватывания — не ранее 45 мин, конец — не позднее 12 ч от начала затворения, тонина помола Ш. должна быть такой, чтобы остаток на сите 008 был не более 15% от массы пробы. Ш. получают совместным тонким измельчением клинкера, гипса (до 5%) и доменного гранулированного шлака или тщательным смешиванием тех же материалов, измельченных раздельно. Количество доменного гранулированного шлака составляет не менее 30 и не более 60% от массы цемента. Часть шлака (не более 15% от массы цемента) может быть заменена активной минер. добавкой. Возможно применение кислых доменных шлаков с высоким содержанием окислов алюминия и кремния и электротермофосфорных шлаков. Ш. применяют в гидротехнических сооружениях, для бетонных и железобетонных, наземных, подземных и подводных конструкций. Свойства Ш. регламентируются ГОСТом 10178—62. Различают быстротвердеющий Ш., быстротвердеющий Ш. с повышенной сульфатостойкостью и Ш. на основе электротермофосфорных шлаков. Быстротвердеющий Ш. твердеет в воде и на воздухе, отличается более интенсивным нарастанием прочности в начальный период твердения. Количество доменного гранулированного шлака в нем не ме-

нее 30 и не более 50% от массы цемента. Быстротвердеющий Ш. через 3 трое суток твердения приобретает прочность на сжатие не менее 200 кгс/см<sup>2</sup>, через 28 суток — не менее 400 кгс/см<sup>2</sup>. Св-ва быстротвердеющего Ш. регламентируются ГОСТом 10178—62. Быстротвердеющий Ш. с повышенной сульфатостойкостью содержит доменный гранулированный шлак (30—45%). Его св-ва регламентируются ТУ—21—02—363—68. Содержание электротермофосфорного шлака в Ш. составляет 30—50%. Свойства Ш. на электротермофосфорных шлаках регламентируются ТУ—21—20—6—73.

Лит.: Будников П. П., Значенко Я. Яковлев И. Л. Гранулированные доменные шлаки и шлаковые цементы. М., 1953; Шлакопортландцемент для гидротехнических сооружений. М., 1957; Сыркин Я. М., Френкель М. Б. Химия и технология шлакопортландцемента. К., 1962; Бутт Ю. М. [и др.]. Технологии вяжущих веществ. М., 1965; Сатарин В. И., Сыркин Я. М., Френкель М. Б. Быстротвердеющий шлакопортландцемент. М., 1970.

Б. Ф. Федорякин.

**ШЛАКОСИТАЛЛЫ** — ситаллы, получаемые управляемой катализированной кристаллизацией стекла преим. на основе шлаков. Впервые синтезированы в 1959 в СССР. Составляют из мельчайших кристаллов размером до нескольких микрометров в сочетании с остаточной стекловидной фазой, составляющей менее 40 об.%. В массе окрашены в белый или серый цвет, нередко покрыты с одной стороны цветными керамическими красками. Св-ва Ш. определяются совокупностью св-в кристаллической и стекловидной фаз. Объемная масса Ш 2,6—2,75 г/см<sup>3</sup>, предел прочности на сжатие 4500—6000 кгс/см<sup>2</sup>, предел прочности на изгиб 700—1200 кгс/см<sup>2</sup>, предел прочности на растяжение 350—450 кгс/см<sup>2</sup>, коэфф. истираемости 0,012—0,05 г/см<sup>2</sup>, модуль упругости (0,9—1,1) 10<sup>6</sup> кгс/см<sup>2</sup>, микротвердость 600—750 кгс/мм<sup>2</sup>, коэфф. теплопроводности 0,9 ккал/м·ч·град, т-ра размягчения 850—900° С, уд. ударная вязкость 3—4 кгс·см/см<sup>2</sup>, диэлектрическая постоянная (при частоте 50 гц) 7,0—7,7, тангенс угла диэлектрических потерь (при частоте 50 гц) 0,018—0,029. Ш. получают из стекол, сваренных на основе металлургических и топливных шлаков, а также пром. отходов, синтетическо-

и минер. сырья. Зарождение и рост кристаллов происходят одновременно во всем объеме высоковязкого стекла во время термической обработки. Для произ-ва Ш. применяют стекла таких составов, чтобы в результате их кристаллизации образовался один минерал или твердый раствор нескольких минералов при миним. количестве стекловидной фазы. Шихта состоит из измельченного доменного шлака (53—60%), песка (35—40%), щелочесодержащего (6—8%) и др. видов сырья (5—8%). Катализаторами кристаллизации служат сульфиды железа и марганца, содержащиеся в доменном шлаке. Белый цвет Ш. придает окись цинка, вводимая в шихту. Варят стекло в стекловаренной печи. Стекломассу в виде непрерывной ленты толщиной 8—10 мм формуют на прокатной машине со струйным питателем. Термообработку стеклянной ленты проводят на ролбанге кристаллизатора. Штучные изделия получают прессованием (по стекольной технологии) с последующей кристаллизацией в печах с движущимся подом. После формования стекло охлаждают до  $t_{\text{ры}} \sim 700^{\circ}\text{C}$  и выдерживают при этой  $t_{\text{ре}}$  в течение времени, необходимого для завершения процесса образования центров кристаллизации (сульфидов железа и марганца) из катализаторов. Затем  $t_{\text{ру}}$  повышают (930—950 $^{\circ}\text{C}$ ) до  $t_{\text{ры}}$  кристаллизации осн. фазы (воластонита), выдерживают изделия до завершения процесса, после чего охлаждают. Продолжительность кристаллизации 2—2,5 ч. Изделия из Ш. применяют в строительстве (для защиты строительных конструкций от коррозии и абразивного изнашивания, для облицовки стен, покрытия полов и др.), в хим. и горнорудной пром-сти.

Лит.: Павлушкин Н. М. Основы технологии силикатов. М., 1970; Шлако-ситаллы. М., 1970; Шлакоситаллы в строительстве. М., 1972; Стекло. Справочник. М., 1973.

К. Т. Бондарев.

**ШЛАКОЩЕЛОЧНОЙ БЕТОН** — бетон, получаемый в результате твердения шлакощелочного вяжущего, заполнителей и воды. Впервые применен (1962) на строительстве Татарбунарской оросительной системы. Шлакощелочное вяжущее — гидравлическое вяжущее вещество, в к-ром алюмосиликатный компонент пред-

ставлен гранулированными шлаками, а щелочной — соединениями калия и натрия, дающими в водных растворах щелочную реакцию. В зависимости от состава алюмосиликатного компонента различают щелочные вяжущие на основе бескальциевых алюмосиликатных стекол (шлаки ТЭС и др.) и щелочно-щелочно-земельные вяжущие на основе кальциевых алюмосиликатных стекол слабой гидравлическости (доменные гранулированные шлаки и др.). Для вяжущих первого типа в качестве щелочных компонентов применяют едкие щелочи и низкомолекулярные щелочные силикаты (растворимые стекла). Продукты гидратации вяжущих первого типа — щелочные гидроалюмосиликаты типа натриевых или калиевых цеолитов, гидрослюд и слюд. Для вяжущих второго типа щелочными компонентами служат несиликатные соли слабых к-т, щелочные силикаты или едкие щелочи. Для основных и кислых шлаков в условиях гидротермальной обработки применимы любые из перечисленных щелочных компонентов, для кислых шлаков при естественном твердении — щелочные силикаты или едкие щелочи, либо несиликатные соли слабых к-т в сочетании с едкими щелочами. Продукты гидратации вяжущих второго типа — низкоосновные гидросиликаты кальция тоберморитовой группы, кальцит, гидрокарбосиликат, смешанные щелочно-щелочно-земельные гидросиликаты и алюмосиликаты, а также гидроалюмосиликаты типа томсонита, гидронефелина, анальцита, натролита, мусковита и др. Эти новообразования отличаются низкой растворимостью (0,03—0,05 г/л) и высокой хим. стойкостью. Для приготовления Ш. б. используют шлакощелочные вяжущие, представляющие собой шлаки в виде порошка с удельной поверхностью 3000—3500 см<sup>2</sup>/г, затворенные растворами соединений щелочных металлов 15—30%-ной концентрации, или шлаки, совместно молотые с соединениями щелочных металлов до такой же удельной поверхности (шлакощелочные цементы). Помол шлаков осуществляют в шаровых мельницах. Запол-

шителями служат традиционные крупные или мелкозернистые заполнители, а также дисперсные грунты, содержащие частицы алевритовых и глинистых фракций. Повышенное содержание пылевидных и глинистых фракций не ухудшает св-ва бетона, поскольку возникающие в процессе гидратации вяжущего едкие щелочи, взаимодействуя с глинистыми минералами заполнителя, образуют нерастворимые щелочные гидроалюмосиликаты, к-рые связывают частицы пылевидных фракций. Прочность Ш. б. на сжатие при пропаривании и естественном твердении 200—1200 кгс/см<sup>2</sup>, при автоклаве твердения 300—1500 кгс/см<sup>2</sup>; коэфф. однородности при сжатии 0,6—0,65; модуль упругости на крупном заполнителе  $3-4,2 \cdot 10^5$  кгс/см<sup>2</sup>, на мелком 1,9— $3,2 \cdot 10^5$  кгс/см<sup>2</sup>; предельная сжимаемость 1,0—2,0; предельная растяжимость 0,15—0,3 мм на погонный метр; предельная величина ползучести для бетонов на заполнителе из песка 1,5—2,5; на супесчаном 1,9—3,2; сцепление с арматурой 25—60 кгс/см<sup>2</sup>; коэфф. теплопроводности 0,8—1,05 ккал/м·ч·град; коэфф. термического расширения 0,9—1,3·10<sup>5</sup> град<sup>-1</sup>; морозостойкость 300—1000 циклов; водонепроницаемость 15—25 ат. Расход вяжущего 300—600 кг/м<sup>3</sup>. Смеси готовят в бетономешалках принудительного действия. Ш. б. применяют для изготовления несущих конструкций в пром., дорожном, гидротехническом и сельскохозяйственном строительстве. Св-ва бетонных и железобетонных изделий на шлакощелочном вяжущем регламентируются ТУ 67 УССР 182—74, св-ва шлакощелочного вяжущего — ТУ 67 УССР 181—74.

Лит.: Глуховский В. Д. Грунто-силикаты. К., 1959; Глуховский В. Д. Грунтосиликаты в пром. и строительстве. К., 1967; Исследование и внедрение в производство грунтосиликатных материалов, конструкций и изделий. К., 1968; Шахмуратян Э. А., Курепа Р. Н. Некоторые свойства бетонов на шлакощелочных вяжущих. «Бетон и железобетон», 1975, № 3. В. Д. Глуховский. ШПИНЕЛИ (нем. Spinell) — минералы класса окислов. По хим. конституции соответствуют двойным окислам типа  $R^{2+}OR_2^{3+}O_3$ , где  $R^{2+}$  — Mg,

$Fe^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$  и Zn, иногда Be,  $Ni^{2+}$  и  $Co^{2+}$ ;  $R^{3+}$  — Al,  $Fe^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$  и  $Mn^{3+}$ , иногда  $Ti^{4+}$  и  $V^{3+}$ . В зависимости от преобладающего катиона  $R^{3+}$  различают: а л ю м о ш п и н е л и — собственно шпинель  $MgAl_2O_4$ , гапит  $ZnAl_2O_4$ , гадаксит  $(Mn, Fe)Al_2O_4$  и герцинит  $FeAl_2O_4$ ; ф е р р и ш п и н е л и — магнезиоферрит  $MgFe_2O_4$ , франклинит  $ZnFe_2O_4$ , якобит  $Mn \times \times Fe_2O_4$ , магнетит  $FeFe_2O_4$  и другие; х р о м о ш п и н е л и — хромит  $FeCr_2O_4$ , мангохромит  $(Mg, Fe) \times \times Cr_2O_4$ , хромпикотит  $(Mg, Fe) \times \times (Cr, Al)_2O_4$  и др.; т и т а н о ш п и н е л и — ульвошпинель  $FeTiO_4$  и кульсонит  $FeV_2O_4$ . Сингония кубическая. Структура координационная. По характеру распределения атомов в тетраэдрических и октаэдрических позициях различают Ш. нормальные  $R_{[4]}^{2+}R_{[6]}^{3+}R_{[6]}^{3+}O_4$ , обращенные  $R_{[4]}^{2+}R_{[6]}^{3+}R_{[6]}^{3+}O_4$  и смешанные  $(R_{1-x}^{2+}R_x^{3+})_{[4]}(R_x^{2+}R_{1-x}^{3+})_{[6]}O_4$ . В природе наиболее распространены минералы со структурой норм. типа. Собственно шпинель — распространенный минерал. Разности: б л а г о р о д н а я ш п и н е л ь — прозрачная, ювелирного качества, почти бесцветная или окрашенная в темно-красный (рубиновая Ш.), розово-красный (гиацинтовая Ш.), синий (сапфировая Ш.) и др. цвета; п л е о н а с т — содержит до 22% FeO и др. Хим. состав собственно шпинели (%): MgO — 28,34;  $Al_2O_3$  — 71,66. Между Mg и  $Fe^{2+}$  существует полная изоморфная смешимость, благодаря к-рой происходит переход к герциниту. Нередко они частично замещены двухвалентными цинком и марганцем, иногда кобальтом и никелем. Алюминий замещается трехвалентными железом и хромом с образованием изоморфных рядов между алюмошпинелями и ферришпинелями, алюмошпинелями и хромошпинелями (хромошпинелидами). Очень редко отмечаются в небольших количествах примеси щелочей и кальция. Ш. кристаллизуется в гексоктаэдрическом виде симметрии. Встречается в виде кристаллов и сростков, для герцинита характерны плотные тонкозернистые агрегаты. Осн. формы на кристаллах {111} и {110}, реже {211}, {311},

[221], [331] и [100]. Кристаллы обычно октаэдрического, реже ромбоэдрического габитуса. Очень часты двойники по шпинелевому закону [плоскость срастания (111), двойниковая ось  $\perp$  (111)], иногда полисинтетические. Известны закономерные сростки с магнетитом, гематитом, слюдой. Спайность несовершенная по (111) (см. *Спайность минералов*). Плотность 3,59—4,42 г/см<sup>3</sup>. Твердость 7,5—8,0, снижается до 7,5—7,0 при наличии примесей трехвалентных железа и хрома. Цвет зависит от состава: красный, синий, зеленый различных оттенков, черный. Иногда бесцветен. Некоторые синтетические Ш. с избытком окиси алюминия изменяют свою окраску в зависимости от природы освещения (см. *Цвет минералов*). Черта белая, в герцините темно-серовато-зеленая. Ш. прозрачна до слабо прозрачной, блеск стеклянный (см. *Блеск минералов*). Излом раковистый, зерноватый, занозистый (см. *Излом минералов*). Ш. оптически изотропна, иногда обладает аномальным двупреломлением; показатель преломления от 1,716 до 1,800. Ш. — типичный контактово-метасоматический минерал, часто встречается среди магнезиальных скаринов и других контактово-метасоматических пород. Как акцессорный минерал отмечается в магматических породах различного состава и в некоторых метаморфических образованиях (роговиках, гнейсах). Обнаружена в метеоритах. Будучи стойким минералом, может встречаться среди осадочных пород и накапливаться в россыпях. Ш. получают сплавлением или спеканием соответствующих чистых окислов при  $t$ -ре 1400—1920° С. При наличии минерализаторов  $t$ -ра образования снижается. Ювелирные разновидности Ш. синтезируют по методу Вернейля. Искусственные Ш. характеризуются избытком окиси алюминия. Ш. образуется также при нагревании *мусковита*, *глаукогнита*, *монтмориллонита* и др. слоистых магний- и алюминийсодержащих минералов при нагревании до  $t$ -ры выше 1000° С. Благородную Ш. используют как драгоценный камень. Искусственная Ш. применяется в качестве огнеупорного материала, в произ-ве керамики и стойких керамических красок.

Лит.: Поваренных А. С. Кристаллохимическая классификация минеральных видов. К., 1966; Минералы. Справочник, т. 2, в. 3. М., 1967; Лазаренко Е. К. Курс минералогии. М., 1971. О. И. Матковский.

**ШПРИЦБЕТОН** (от нем. spritzen — брызгать) — бетон, получаемый в результате затвердевания смеси цемента, песка, крупного заполнителя и воды, наносимой на бетонируемую поверхность струей сжатого воздуха. Вследствие высокой скорости нанесения смеси (120 ÷ 140 м/сек) и соответствующей ударной силы нарастаемый слой получает повышенную плотность. Ш. — разновидность *торкретбетона*, отличается от него наличием крупного заполнителя, улучшенными свойствами и экономической. В СССР Ш. впервые применен (1924—25) на Волховстрое. Компоненты Ш.: *портландцемент*, кварцевый *песок*, *щебень* или *гравий* наибольшей крупности соответственно 20 и 25 мм. Примерный состав сухой смеси 1 : 1,5 : 2 (цемент : песок : крупный заполнитель). Для ускорения схватывания, твердения и повышения плотности вводят добавки: твердые — молотый *снек* полупродукта глиноземного производства (содержащий в основном алюминат натрия); жидкие — водный раствор алюмината натрия и поташа с примесью фтористого патрия либо раствор смеси алюмината натрия с хлористым железом, а также хлористый кальций, *растворимое стекло* и др. Схватывание Ш. с добавками происходит за 2 ÷ 10 мин. Для нанесения Ш. применяют цемент-пушку (напр., С 630 А), которая состоит из двух смежных камер — шлюзовой и рабочей емкостью по 120 л. Производительность установки 4 м<sup>3</sup>/ч, давление воздуха 4,5 ÷ 6 ат, воды 5—7 ат; транспортирование смеси шлангом по горизонтали — до 70 м, по вертикали — до 30 м. В установку подается изготовленная смесь. Цемент-пушка выполняет операции: транспортирования, увлажнения, нанесения и уплотнения бетонной смеси. Влажность заполнителей (4—6%) обеспечивает однородность строения бетона и минимальное пылеобразование при нанесении; при слишком сухой смеси (влажность

менее 2%) Ш. получается слоистым, при чрезмерной влажности смесь становится вязкой и в пласте образуются пробки. Наибольшая толщина наносимых слоев: на вертикальные поверхности — 75 мм, на горизонтальные поверхности снизу — 50 мм, сверху — сразу на проектную толщину. В пневматически уложенном бетоне происходят быстрое образование цементного теста алюминатного строения, потеря подвижности, ускорение схватывания и твердения; ускорению твердения способствуют также добавки. Сила сцепления Ш. с покрываемой поверхностью или арматурой в два-три раза больше, чем обычного бетона. Плотность Ш. равна плотности торкретбетона. Ш. практически водонепроницаем. Ползучесть и усадка его меньше, чем торкретбетона. Мех. св-ва значительно выше, прочность на сжатие в возрасте 28 суток  $400 \div 700 \text{ кгс/см}^2$ . Ш. применяют при возведении тонкостенных конструкций различной формы — куполов, сводов, перегородок; для усиления и восстановления конструкций; для защиты от грунтовых вод, выветривания, хим. воздействия; для придания водонепроницаемости; для отделки тела плотин, дна и откосов каналов, хранилищ, резервуаров, стен шахт, туннелей, проезжей части дорог и т. п.; для изготовления сборных конструкций сложной конфигурации.

Лит.: Строительные машины. М., 1965; Технология строительного производства. К., 1973.

Б. В. Стефанец, А. С. Шкляр.  
**ШТАМПОВАЯ СТАЛЬ** (от нем. *stämpfen* — толочь, трамбовать) — сталь, отличающаяся повышенными прочностью (твердостью), теплоустойчивостью при удовлетворительной ударной вязкости и износостойкостью. Используются с 19 в. Различают Ш. с углеродистые (0,70—1,3% С), применяемые в основном для изготовления малоагруженных инструментов в индивидуальном и мелкосерийном произ-ве, и легированные, к-рые используют в мелко-, средне- и крупносерийном произ-ве для изготовления тяжелоагруженных инструментов. Ш. с. подразделяют также на сталь для инструментов холодного и горя-

чего деформирования и на сталь для ударных инструментов (табл. 1). Ш. с. для холодного деформирования характеризуется высокой износостойкостью при удовлетворительной прочности и ударной вязкости (марки типа Х12), прочностью и теплоустойчивостью (марка Х4В2С2МФ, или ЭП761), повышенной ударной вязкостью и прочностью (марки 7ХГ2ВМ, Х6ВФ). Ш. с. для горячего деформирования обладает повышенной вязкостью (марки типа 5ХНМ, 5Х2МНФ, или ДИ32), высокой теплоустойчивостью (марки 5Х3В3МФС, 3Х2В8Ф), высокой прочностью и повышенной пластичностью (марки 4Х4ВМФС, 3Х3М3Ф, 4Х5МФС), а сталь для ударных инструментов (марок 4ХВ2С, 5ХВ2С, 6ХВ2С) — повышенной вязкостью (табл. 2 с. 754). Для получения необходимых комплексов св-в Ш. с. подвергают *закалке* и *отпуску*, т-ры к-рых предопределяются маркой стали и эксплуатационными св-вами инструментов. Дальнейшее улучшение эксплуатационных св-в добиваются, используя для инструментов горячего деформирования Ш. с. с интерметаллидным или карбидоинтерметаллидным упрочнением (в отличие от рассмотренных выше сталей с карбидным упрочнением), напр. сталь марки 2Х8В8М2К8Ф, для инструментов холодного деформирования — высокопрочные Ш. с. с высоким пределом текучести на сжатие ( $\sim 300 \text{ кгс/мм}^2$  и более), напр. сталь типа 11Х5С4В2ФМН. Эксплуатационные св-ва Ш. с. повышают также наплавкой и напылением рабочих поверхностей инструментов износостойкими материалами и теплоустойчивыми материалами, применением спец. способов переплава, механо-термической и термо-механической обработкой мелких осесимметричных инструментов холодного деформирования. Ш. с. выплавляют в основном в электродуговых печах емкостью 5—50 т, а также в мартеновских печах, разливая металл в слитки массой 0,5—7,5 т. Некоторые стали (преимущественно для горячего деформирования) получают электрошлаковым переплавом. Ш. с. производят в виде прутка (прутков) круглого, квадратного или прямоугольного сечения, поковок (штамповых кубиков) ковкой на прессах, радиально-ковочных

Таблица 1. Химический состав штамповых сталей

Марка (заводская марка) стали	Содержание элементов, %			
	C	Si	Mn	Cr
Стали для инструментов холодного деформирования				
X6BФ	1,05—1,15	0,15—0,35	0,15—0,40	5,50—6,50
X12	2,00—2,20	0,15—0,35	0,15—0,40	11,50—13,00
X12BMФ	2,00—2,20	0,20—0,40	0,15—0,40	11,00—12,50
X12MФ	1,45—1,60	0,15—0,35	0,15—0,40	11,00—12,50
X12Ф1	1,25—1,45	0,15—0,35	0,15—0,40	11,00—12,50
7XГ2BM	0,68—0,76	0,20—0,40	1,80—2,30	1,50—1,80
X4B2C2MФ(ЭП761)	0,80—0,90	1,60—2,00	0,25—0,50	4,20—4,90
Стали для инструментов горячего деформирования				
5XHM	0,50—0,60	0,15—0,35	0,50—0,80	0,50—0,80
5X2MHФ(ДИ32)	0,46—0,53	0,20—0,50	0,40—0,70	1,50—2,00
4X5MФC	0,32—0,40	0,80—1,20	0,15—0,40	4,50—5,50
4X4BMФC	0,37—0,44	0,60—1,00	0,20—0,50	3,20—4,00
3X3M3Ф	0,27—0,34	0,20—0,40	0,30—0,50	2,80—3,50
3X2B8Ф	0,30—0,40	0,15—0,40	0,15—0,40	2,20—2,70
5X3B3MФC	0,45—0,52	0,50—0,80	0,30—0,60	2,50—3,20
Стали для ударных инструментов				
4XB2C	0,35—0,45	0,60—0,90	0,15—0,40	1,00—1,30
5XB2C	0,45—0,55	0,50—0,80	0,15—0,40	1,00—1,30
6XB2C	0,55—0,65	0,50—0,80	0,15—0,40	1,00—1,30

Продолжение табл.

Марка (заводская марка) стали	Содержание элементов, %			
	W	V	Mo	Прочие
Стали для инструментов холодного деформирования				
X6BФ	1,10—1,50	0,50—0,80	—	—
X12	—	—	—	—
X12BMФ	0,50—0,80	0,15—0,30	0,60—0,90	—
X12MФ	—	0,15—0,30	0,40—0,60	—
X12Ф1	—	0,70—0,90	—	—
7XГ2BM	0,50—0,90	0,10—0,25	0,50—0,80	—
X4B2C2MФ(ЭП761)	1,80—2,30	1,00—1,40	0,80—1,10	—
Стали для инструментов горячего деформирования				
5XHM	—	—	0,15—0,30	1,40—1,80Ni
5X2MHФ(ДИ32)	—	0,30—0,50	0,80—1,20	1,20—1,60Ni
4X5MФC	—	0,30—0,50	1,20—1,50	—
4X4BMФC	0,80—1,20	0,60—0,90	1,20—1,50	—
3X3M3Ф	—	0,40—0,60	2,50—3,00	—
3X2B8Ф	7,50—8,50	0,20—0,50	—	—
5X3B3MФC	3,00—3,60	1,50—1,80	0,80—1,10	0,05—0,15Nb
Стали для ударных инструментов				
4XB2C	2,00—2,50	—	—	—
5XB2C	2,00—2,50	—	—	—
6XB2C	2,20—2,70	—	—	—

Примечания: 1. Содержание серы и фосфора не должно превышать 0,030% (каждого элемента), при электрошлаковом переплаве — 0,015%. 2. Первые цифры в обозначении марок указывают среднее содержание углерода в десятых долях процента; если содержание углерода близко к единице или более, цифры не указываются.

машинах, молотах и прокаткой на станах. Ш. с. применяют в машиностроении для изготовления прессовых вставок, молотовых, вырубных и вытяжных штампов, матриц и пуансонов холодного и горячего прессования, пресс-форм литья под давлением и др. видов штамповых инструментов, а также в хим. и др. отраслях промышленности для изготовления штампов и

пресс-форм, используемых в производстве изделий из резины, пластмасс, стекла и т. д. Хим. состав и марки Ш. с. приведены в ГОСТе 5950—73.

Лит.: Позняк Л. А. Штамповые стали для холодного деформирования. М., 1966; Позняк Л. А. [и др.]. Пути развития инструментальных сталей. В кн.: Инструментальные и подшипниковые стали, сб. 1. М., 1973; Геллер Ю. А. Инструментальные стали. М., 1975; Гуляев А. П., Малинина К. А., Саверина С. М. Инструментальные стали. Справочник. М., 1975; Гудремон Э. Специальные стали, т. 1—2. Пер. с нем. М., 1966.

Л. А. Позняк.

Таблица 2. Свойства штамповых сталей

Марка стали	HRC	$\sigma_{\text{н}}, \sigma_{\text{в}}$	$\sigma_{0,2}^{\text{СЖ}}, \sigma_{0,2}$	$\delta, \%$	$\psi, \%$	$a_{\text{к}}, a_{\text{н}}$	Теплостойкость, °С
		кгс/мм <sup>2</sup>	кгс/мм <sup>2</sup>			кгс м/см <sup>2</sup>	
X12	61	250	230	—	—	3	200
X4B2C2MФ	62	370	280	—	—	4,5	450
7XГ2ВМ	59	350	170	—	—	10	160
5XНМ	42	140	120	10	40	5	550
4X4ВМФС	48	180	160	10	45	4	650
5X3В3МФС	45	160	145	8	35	2,5	680

Примечания: 1. Показатели  $\sigma_{\text{н}}, \sigma_{0,2}^{\text{СЖ}}$  и  $a_{\text{к}}$  — сталей для холодного деформирования; показатели  $\sigma_{\text{в}}, \sigma_{0,2}$  и  $a_{\text{н}}$  — сталей для горячего деформирования. 2. В последней колонке указаны т-ры разогрева инструментов, превышение к-рых приводит к значительному снижению их стойкости.

## Щ

**ЩЕБЕНЬ** — минеральный строительный материал в виде угловатых зерен неправильной формы, получаемый дроблением и рассевом исходного продукта. Природный Щ. — рыхлые или слабо сцементированные остроугольные остатки выветривания горных пород. Исходным продуктом для получения Щ. служат: естественный камень из различных горных пород, гравий и валуны, доменные литые и отвалы, сталеплавильные, ферросплавные и др. шлаки, специально поризуемые горные породы и др. Щ. используют в качестве заполнителя для бетона монолитных железобетонных и бетонных конструкций и изделий, материала

для оснований и покрытий автомобильных дорог, балластного слоя железнодорожного пути, теплоизоляционных засыпок и т. п. Щ. для тяжелых бетонов, гидротехнического, дорожного и железнодорожного строительства получают из плотных изверженных, осадочных и метаморфических горных пород, а также топливных и металлургических шлаков с объемной массой в куске не менее 1,8 г/см<sup>3</sup>. Щ. для легких бетонов получают из пористых горных пород вулканического (пемзы, туфов) и осадочного (пористого известняка, известняка-ракушечника, опоки, трепела, диатомита, спонголита и др.) происхождения с объемной мас-



ой в куске менее  $1,8 \text{ г/см}^3$ , а также спец. переработкой силикатного сырья, вулканических стекол, гидро-слюд, шунгитовых сланцев, топливных и металлургических шлаков и т. п. (пористый щебень из *азлопорита*, *перлита*, *вермикулита*, шунгизита, шлаковой пемзы и др.). Переработка исходного продукта включает несколько стадий дробления в щековых, конусных или роторных дробилках и сортировки продуктов дробления на виброгрохотах. Загрязненный пылевидными и глинистыми примесями Щ. промывают на грохотах, в корытных, барабанных или вибрационных мойках. Иногда Щ. обогащают по прочности гравитационными и спец. методами (по упругости, трению и др.). Качество Щ. зависит от петрографического состава горной породы, зернового состава, формы зерен, содержания пылевидных и глинистых частиц, прочности на сжатие, содержания зерен слабых пород, *морозостойкости*. Щ. для бетона не должен содержать органических веществ, серпистых и сернокислых соединений, рудных минералов, аморфных разновидностей кремнезема и др. примесей, способных при взаимодействии с составляющими бетона вызывать коррозию (см. *Коррозия бетона*). При наличии таких примесей исследуют пригодность Щ. для тех или иных условий эксплуатации бетона. По крупности Щ. подразделяют на фракции 5—10, 10—20, 20—40 и 40—70 мм, допускается его применение в виде смеси двух (трех) фракций. В массивных сооружениях используют Щ. крупностью более 70 мм. Для сборных железобетонных конструкций и изделий применяют Щ. крупностью до 20 мм. Щ. характеризуют также содержанием зерен — пластичатой или игловатой формы (с соотношением размеров сторон более трех). По количеству таких зерен различают Щ. обычный (до 35%), улучшенной формы (до 25%) и кубовидный (до 15%). В обычном тяжелом бетоне допускается до 35% этих зерен, в бетоне безнапорных труб — до 25, в бетоне напорных труб — до 15, в дорожном бетоне — от 15 до 35% в зависимости от вида элементов дорожных одежд. Содержание пылевидных и глинистых частиц в Щ. зависит от его марки по прочности и

не должно превышать 1—3%. Щ. из плотных горных пород подразделяют на марки по прочности, соответствующие пределу прочности горной породы, определяемому при сжатии в насыщенном водой состоянии: 1400, 1200, 1000, 800, 600, 400, 300 и 200. Для его изготовления применяют породы прочностью: изверженные — не менее  $800 \text{ кгс/см}^2$ , метаморфические — не менее 600, осадочные — не менее  $300 \text{ кгс/см}^2$ . Марки по прочности определяют дополнительными испытанием Щ. на сжатие в стальном цилиндре — в сухом или насыщенном водой состоянии. Марка Щ. по прочности должна превышать в 1,5—2 раза прочность обычного тяжелого бетона и в два-три раза — гидротехнического. В дорожном строительстве применяют различные марки Щ. в зависимости от категории дороги, климатических условий и назначения Щ. Пористый Щ. подразделяют на марки по прочности от 20 до  $4 \text{ кгс/см}^2$ , определяемые по нагрузке пресса при сжатии Щ. в стальном цилиндре, обеспечивающей погружение пуансона на заданную величину. В Щ. из плотных пород допускается содержание слабых зерен (с прочностью менее  $200 \text{ кгс/см}^2$ ) не более 10—15% в зависимости от его марки по прочности. Щ. из плотных пород для дорожного строительства характеризуют также по истираемости в полочном барабане, а для балластного слоя железнодорожного пути — по сопротивлению удару па спец. копре. По морозостойкости этот Щ. подразделяют на марки, соответствующие количеству циклов попеременного его замораживания и оттаивания при испытаниях: Мрз15; Мрз25; Мрз30; Мрз100; Мрз150; Мрз200 и Мрз300. Морозостойкость Щ. должна обеспечивать получение бетона требуемой марки по морозостойкости и отвечать условиям долговечности конструкций и сооружений. Пористый Щ. в зависимости от объемной массы подразделяют на марки 100, 150, 200, 250, 300, 350, 400, 500, 600, 800 и 1000. Св-ва и хар-ки Щ. — в ГОСТах 10268—70, 8267—75, 10260—74, 3344—73, 5578—76, 9757—73.

И. А. Максименко, М. Л. Нисевич.

**ЩЕЛОЧЕСТОЙКИЕ МАТЕРИАЛЫ** — материалы, отличающиеся повышенной *щелочестойкостью*; вид *химически стойких материалов*. Впервые пром. производство Щ. м. началось в конце 18 в. во Франции. Различают Щ. м. металлические и неметаллические. К металлическим Щ. м. относятся стали (углеродистые и высоколегированные), чугуны (серые и высоколегированные), цветные, в т.ч. редкие и благородные, металлы, их сплавы. *Углеродистые стали* стойки в растворах карбонатов щелочных металлов, а также в растворах щелочей до 50%-ной концентрации при т-ре до 100° С. Добавка небольших количеств никеля значительно увеличивает стойкость углеродистой стали к едким щелочам. Аналогичный эффект наблюдается при содержании до 0,5% Си. Щелочестойкость *легированных сталей* во многом зависит от св-в металлов, которые служат легирующими добавками. *Хромистые стали* (марок 1X13, 2X13, 3X13, 4X13, X17, 0X17T, X25T, X28, 1X17H2) стойки в растворах щелочей и аммиака лишь при невысоких т-рах. Значительные добавки никеля способствуют образованию и стабильности *гамма-фазы*, повышают наряду с высокими механич. и технологическими свойствами стойкость *железа сплавов* в едких щелочах. *Железоникелевые сплавы* стойки в расплавах щелочей. *Хромоникелевые стали* (марок 00X18H10, 0X18H10, X18H9, 2X18HT, 0X18H10T, X18H10T, X18H9T, 0X18H12Б) стойки в растворах щелочей вплоть до т-р кипения. Хорошей стойкостью обладают низколегированные (по никелю) *хромоникелевые стали* марок X12HT, 0X21H6M2T и 1X18H5T. Высоколегированные спец. стали марок 0X17H13M2T, 0X17H16M3T, 0X23H28M2T и 0X23H28M3Д3T не корродируют при длительной эксплуатации в щелочных растворах. *Серые чугуны* стойки в растворах щелочей и карбонатов щелочных металлов средних концентраций в интервале т-р 20—100° С. *Кремнистые чугуны* стойки в слабых растворах щелочей при невысоких т-рах. Нике-

левые чугуны обладают *коррозионной стойкостью* в расплавах карбонатов щелочных металлов, солей и концентрированных растворах щелочей. С увеличением содержания никеля стойкость чугунов растет, но при этом должно быть снижено содержание кремния. Чистый никель стоек в растворах щелочей всех концентраций при высоких т-рах, в холодных растворах аммиака. Стоек к щелочам *монель-металл*. Медь обладает достаточной стойкостью в водных растворах щелочей: при pH=12 коррозия меди (см. *Коррозия металлов*) практически прекращается. Стойкость *оловянистых бронз* к щелочным растворам несколько выше, чем стойкость чистой меди. Особенно стойки *никелевые латуни*. Коррозия титана в слабых растворах щелочей незначительна, а наличие аммиака в них приводит к возрастанию коррозии. Если в щелочах содержится свободный хлор, коррозия титана резко снижается. Титан не корродирует в щелочных растворах под напряжением. Цирконий исключительно стоек в крепких растворах щелочей и в расплавленных щелочах. Скорость коррозии в 50%-ном растворе NaOH при т-ре 100° С составляет 0,0043 мм/год. Молибден и вольфрам стойки к щелочным холодным растворам, если нет кислорода и перекисей. Ниобий и тантал стойки к холодным растворам щелочей. Свинец не взаимодействует с растворами аммиака. Серебро, золото и платина стойки в растворах щелочей. Платина подвергается коррозии в нагретых концентрированных и расплавленных щелочах при наличии окислителей, в т.ч. кислорода воздуха. К неметаллическим Щ. м. относятся неорганические соединения и смеси, содержащие основные, а иногда и амфотерные окислы (MgO, CaO, Na<sub>2</sub>O, Li<sub>2</sub>O, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), что придает им значительную стойкость к щелочам. Повышенной стойкостью обладают *известняки, магнезиты, цементы*, т.е. материалы с большим содержанием основных окислов. Хризотилловый *асбест* стоек в растворах щелочей. Обычные кислотостойкие *эмали* стойки к горячим щелочным растворам концентрации до 5%. Спец. щелочестойкие покрытия можно эксплуатировать в кипящих растворах щелочей

концентрации до 10%, а также в 40%-ных растворах карбонатов щелочных металлов. Примерный состав обычных щелочестойких эмалей: 55—65%  $\text{SiO}_2$ , 0—8%  $\text{TiO}_2$ , 0,5%  $\text{ZrO}_2$ , 2—5%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 2—7%  $\text{B}_2\text{O}_3$ , 1—6%  $\text{CaO}$ , 0,1—1%  $\text{MgO}$ , 0—5%  $\text{ZnO}$ , 10—20%  $\text{Na}_2\text{O}$ , 3—8%  $\text{K}_2\text{O}$ , 2—5%  $\text{CaF}_2$ , 0,8%  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  и 0—6%  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ . Щелочестойкость эмалей значительно повышают добавки двуокиси циркония (примерно в 10 раз), а также окиси магния и кальция. Эмали марок ВХ-54, ВХ-113, КР-2-72 и КР-77 являются кислотощелочестойкими. Кроме того, к щелочестойким относятся эмали марок 3132, Ф-3, 11, 15, 2/1 и 21. Однако для проведения щелочных процессов применение эмалированных аппаратов не рекомендуется. Введение окислов редких и редкозем. элементов ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{HfO}_2$  и др.) увеличивает кислотощелочестойкость эмалей. Кислотостойкие керамические изделия (см. *Кислотоустойчивые материалы*) примерного состава: 20—40%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 0,1—0,8%  $\text{CaO}$ , 0,3—1,4%  $\text{MgO}$ , 50—75%  $\text{SiO}_2$ , 0,5—3,0%  $\text{Na}_2\text{O}$  и  $\text{K}_2\text{O}$ , 0,3—1,6%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  стойки и в щелочах низких и средних концентраций. К щелочекислотостойким материалам относятся также *стеклоуглерод*. В состав щелочестойких неорганических *стекол* входит окись бора; при разработке их рецептов используют *силикаты*, *алюминаты*, *германаты* редкоземельных элементов. К щелочестойким относятся *портландцементы* и *глиноземистые цементы*. Повышенной щелочестойкостью обладают цементы со значительным содержанием окиси железа. Стойкость бетонов в щелочных растворах зависит гл. обр. от хим. и минералогического состава *вяжущих материалов*, а также от хим. состава *наполнителей*. Плотные бетоны на основе портландцемента стойки в различных щелочных средах концентрации 10—15%. Наполнители из пород осадочного происхождения увеличивают щелочестойкость бетона. Щ. м. применяют для изготовления емкостей и реакторов, мешалок и трубопроводов, выварных тиглей при произ-ве гидроокисей калия и натрия, сульфидов и карбонатов щелочных металлов, буры, а также для топливных элементов, щелочных аккумуляторов и др.

Лит.: Клинов И. Я. Коррозия химической аппаратуры и коррозионностойкие материалы. М., 1967; Воробьева Г. Я. Коррозионная стойкость материалов в агрессивных средах химических производств. М., 1967; Томашов Н. Д., Чернова Г. П. Коррозия и коррозионностойкие сплавы. М., 1973; Тугайнов Д. Г. Коррозионная стойкость нержавеющих сталей и чистых металлов. Справочник. М., 1973.

[А. М. Голуб], В. И. Максим.

**ЩЕЛОЧЕСТОЙКОСТЬ** — свойство материалов противостоять разрушающему действию водных растворов щелочей. Определяется отношением (в процентах) массы измербенного материала (порошка), обработанного водными растворами щелочей, к его массе до обработки. Это отношение устанавливают, используя для разных материалов различные приемы. Так, если один из компонентов исследуемого материала образует в щелочном растворе растворимое соединение (*вольфрамат*, *молибдат*, *борат*, *силикат* и др.), Щ. оценивают по количеству перешедшего в раствор компонента с последующим пересчетом на исследуемую фазу. Высокой Щ. обладают такие переходные металлы, как платина, титан, цирконий, вольфрам, молибден и др., а также их *карбиды*, *карбиды* и *нитриды* бора и кремния, *пск-рые материалы* на основе основных окислов и др. Низкой Щ. обладают *силициды* и *бориды* переходных металлов IV—VI групп периодической системы элементов. См. также *Щелочестойкие материалы*.

Лит.: Самсонов Г. В. [и др.]. Анализ тугоплавких соединений. М., 1962; Кугай Л. Н. О химической устойчивости боридов переходных металлов IV—VI групп в щелочных растворах. «Известия АН СССР. Неорганические материалы», 1972, т. 8, № 4; Копылова В. П., Назарчук Т. Н. Химическая устойчивость порошков нитрида и оксинитрида кремния. «Порошковая металлургия», 1975, № 10.

В. П. Копылова, Т. Н. Назарчук.

**ЩЕЛОЧНЫЕ ПОЛЕВЫЕ ШПАТЫ** — минералы класса *силикатов*, группы *полевых шпатов*: упорядочивающиеся изоморфные смеси  $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$  и  $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ . Синоним: *калинатровые полевые шпаты*. Гомогенные Щ. п. ш. смешанного состава ( $\text{K}, \text{Na}$ )  $[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$  устойчивы только в высокотемпературном существенно неупорядоченном

состоянии. Среди них по составу выделяют разновидности, подразделяемые по структурному состоянию на высокие, промежуточные и низкие: моноклинные № 0—63 — сапидины; триклинные № 63—90 — анортклазы и № 90—100 — альбиты (высокие и промежуточные). В процессе упорядочения (ниже т-ры 700° С) Ш. п. ш. распадаются с образованием двух взаимнопрорастающих триклинных фаз — почти чистых микроклина (высокий, промежуточный, низкий)  $K[AlSi_3O_8]$  и альбита (промежуточный и низкий)  $Na[AlSi_3O_8]$ . Субмикроскопически sdвойникованные, псевдомоноклинные и триклинные (в зависимости от размеров и уравниваемости двойникования) микроклины наз. ортоклазами. Двухфазные структуры наз. пертитам или антипертитам в зависимости от преобладания соответственно микроклина или альбита; в зависимости от размеров пертитов — макро-, микро- и криптопертитам (антипертитам). Адуляр и периклин — чистые кальцевый и натриевый (соответственно) низкотемпературные прозрачные Ш. п. ш., образующие характерные призматические (моноклинные и триклинные, вытянутые соответственно по осям  $c$  и  $b$ ) кристаллы в жилах альпийского типа; лунный камень — прозрачный ортоклаз-криптопертит с голубой призрацией на плоскости  $\sim \perp [100]$ ; амазонит — непрозрачный зелено-голубой микроклин (макро-) микропертит; солнечный камень (авантюрен) — полупрозрачный полевой шпат с золотисто-желтым отливом, обусловленным включениями пластинок гематита. Хим. состав природных Ш. п. ш. (%):  $SiO_2$  — 66,58 ÷ 63,92;  $Al_2O_3$  — 19,82 ÷ 18,50;  $Fe_2O_3$  — 0,61 ÷ 0,00;  $MgO$  — 0,43 — 0,00;  $CaO$  — 1,64 ÷ 0,64;  $Na_2O$  — 8,28 ÷ 0,00;  $K_2O$  — 2,01 ÷ 15,70;  $H_2O$  — 0,20 ÷ 1,17. Примеси: барий, железо, литий, рубидий, цезий, титан и стронций. Структура каркасная, типичная моноклинная и псевдомоноклинная (вид симметрии призматический), а также триклинная (вид симметрии пинакоидальный). Обычно Ш. п. ш. образуют зерна различной морфологии и размеров. Иногда

встречаются хорошо ограненные кристаллы. Облик кристаллов сапидинов обычно пластинчатый, анортклазов и альбитов — призматический, ортоклазов — брусковидный, микроклинов — призматический, короткостолбчатый (боченковидный). Габитусные простые формы  $M \{010\}$ ,  $P \{001\}$ ,  $T \{110\}$ ,  $x \{101\}$  и  $y \{201\}$  присутствуют на большинстве кристаллов щелочных полевых шпатов. В низкотемпературных триклинных Ш. п. ш. обычны также  $l \{110\}$ ,  $n \{021\}$ ,  $e \{021\}$ ,  $f \{130\}$ ,  $z \{130\}$ ,  $o \{111\}$ ,  $p \{111\}$ ,  $m \{111\}$ , реже  $\gamma \{112\}$ ,  $\delta \{112\}$ ,  $\sigma \{112\}$ ,  $\rho \{131\}$  и  $\pi \{131\}$ . Для Ш. п. ш. характерны двойники. Пересечение альбитовых и периклиновых двойников почти под прямым углом обуславливает образование своеобразной микроклиновой решетки. Большинство Ш. п. ш. непрозрачны или полупрозрачны, окрашены в белый, светло-серый, розовый, желтый, красный, бурый, редко — в темно-серый и зеленовато-голубой цвет. Природа окраски различна (см. Цвет минералов). Все Ш. п. ш. термолуминесцируют. Показатель преломления  $1,518 \div 1,533$ ; двупреломление  $0,006 \div 0,010$ ;  $-2V = 103 \div 0^\circ$  [в плоскости  $\perp (010)$ ] —  $60^\circ$  [в плоскости  $\parallel (010)$ ]. Плотность 2,55—2,63 г/см<sup>3</sup>. Коэфф. теплопроводности ортоклазов при т-ре 0° С составляет 3,58 ккал/м·ч·град; удельная теплоемкость (ккал/кг·град) при т-рах 0 и 200° С: ортоклазов — 0,15 ÷ 0,23; микроклинов — 0,16 ÷ 0,22; адуляров — 0,18 ÷ 0,20; теплота образования — (35,9—51,03) ккал/моль. Диэлектрическая постоянная при т-ре 20° С и частоте тока  $10^2 \div 10^7$  гц: ортоклазов — 4,5 ÷ 6,2; микроклинов — 5,6 ÷ 10,8; удельное электрическое сопротивление полевых шпатов  $10^{10} \div 10^{12}$  ом·м. Диэлектрическая постоянная адуляров на радиочастотах — 5,28. На оптических частотах — 2,33. Конгруэнтное плавление (в сухой системе) альбитов — при т-ре  $1118 \pm 3^\circ$  С, иконгруэнтное плавление ортоклазов с образованием лейцита — при т-ре  $1150 \pm 20^\circ$  С. Растворяются Ш. п. ш. только в плавыковой к-те. По распространенности в природе занимают второе место после плагиноклазов, являясь главной

Основной частью всех кислых и щелочных изверженных, метаморфических и метасоматических пород, а также многих осадочных. Существенно неупорядоченные Ш. п. ш. характерны для эффузивных и гипабиссальных пород, изредка — для *пегматитов*; существенно упорядоченные — для остальных пород. Ш. п. ш. используют в произве *фарфора*, *фаянса* и *стекла*, а также при изготовлении кислотоупоров, электродов, абразивов, металлоэмалевых изделий. Кроме того, они находят приме-

нение в целлюлозно-бумажной промышленности. Лунный камень высоких сортов — полудрагоценный камень; амзониты и авантюрины применяют для изготовления поделок и украшений. Лит.: Марфунин А. С. Полевые шпаты — фазовые взаимоотношения, оптические свойства, геологическое распределение. М., 1962; Лазаренко Е. К. Курс минералогии. М., 1971; Дир У. А., Хауи Р. А., Зусман Дж. Породообразующие минералы, т. 4. Пер. с англ. М., 1966. Н. К. Крамаренко.

## Э

**ЭВКРИПТИТ** (от греч. *εὑκρυπτος* — хорошо скрытый),  $\text{LiAl}[\text{SiO}_4]$  — минерал класса *силикатов*. Хим. состав (%):  $\text{Li}_2\text{O}$  — 11,8;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  — 40,5;  $\text{SiO}_2$  — 47,7. Примеси: натрий, калий, кальций (суммарное количество несколько превышает 1%). Структура островная, сингония тригональная, вид симметрии ромбоэдрический. Соответствует искусственной тригональной модификации  $\alpha\text{-LiAlSiO}_4$ . Известны также гексагональные, моноклинная и триклинная искусственные модификации. Э. образует плотные халцедоноподобные массы, зернистые, волокнистые и шестоватые агрегаты (см. *Халцедон*). Кристаллы редки. Из них наиболее развиты формы: пинакоид {0001}, призмы {1010} и {1120}. Кристаллы несколько сплюснуты по оси с. Спайность по {0001} ясная, по {1011} несовершенная (см. *Спайность минералов*). Плотность 2,64—2,66 г/см<sup>3</sup> (вычисленная 2,63 г/см<sup>3</sup>). Твердость 5,5—6,5. Цвет белый, светло-кремовый, зеленовато-белый (см. *Цвет минералов*). Иногда бесцветный. Блеск восковой (см. *Блеск минералов*). Излом раковистый (см. *Излом минералов*). Прозрачный. Люминесцирует в ультрафиолетовых и рентгеновских лучах, наблюдается термолюминесценция. Удлинение положительное. Показатели преломления:  $n_e = 1,583$ —

1,587;  $n_o = 1,573$ —1,572;  $n_e - n_o = 0,010$ —0,015. Встречается лишь в богатых литием *пегматитах*. Синтезирован при т-ре 150—1000° С и давлении до 4000 ат из различных смесей при наличии воды, из гелей (при т-ре 400° С, pH > 10), стекла (при т-ре 350° С и давлении 130 кгс/см<sup>2</sup>). В больших количествах используется для получения лития.

Лит.: Минералы. Справочник, т. 3, в. 1. М., 1972. Д. К. Возняк.

**ЭВТЕКТИКА** (от греч. *εὐτηκτος* — легко расплавляющийся, быстро растворяющийся) — 1) *Э в т е к т и к а ж и д к а я* — жидкий раствор (расплав), находящийся при определенном давлении в равновесии с твердыми фазами. Количество твердых фаз альфа и бета равно к-ву компонентов системы (рис. 1 с. 760). Э. ж. кристаллизуется при постоянной эвтектической т-ре  $t_E$ . Точка *E* наз. эвтектической, горизонталь *MEN* — эвтектической линией. По числу твердых фаз различают Э. ж. двойную, тройную и т. д. Твердыми фазами могут быть чистые компоненты, *твердые растворы*, а также хим. соединения или твердые растворы на их основе. В Э. ж. многих сплавов наблюдаются микронеоднородности, проявляющиеся в образовании скоплений, обогащенных атомами одного из компонентов, что связано с более сильным

взаимодействием одноименных атомов, чем разноименных. При значительных перегревах выше эвтектической т-ры микронеоднородности уменьшаются, а затем исчезают вследствие интенсивного теплового движения атомов. 2) Эвтектика твердая — кристаллический конгломерат, образующийся при кристаллизации жидкой эвтектики. Эвтектическая кристаллизация заключается в одновременном образовании кристаллов нескольких твердых фаз, происходящем по мере диффузионного разделения жидкой эвтектики, переохлажденной ниже эвтектической т-ры. При малом переохлаждении или при наличии примесей кристаллы разноименных фаз зарождаются и растут автономно, в связи с чем образуется крупнозернистая смесь мало разветвленных кристаллов, называемая структурой грубого конгломерата фаз. Чаще (при реальных скоростях кристаллизации) наблюдаются совместное зарождение и кооперативный (парный) рост кристаллов, что обуславливает существенное разветвление кристаллитов и образование тонкоразветвленной многофазной структуры (рис. 2, а). По форме сечений фазовых составляющих Э. т. может быть шаровидной, стержневой и пластинчатой (рис. 2, б). Формирование Э. т. происходит вследствие зарождения и роста би-кристаллических эвтектических зерен (колоний). Одна из твердых фаз инициирует зарождение колонии и является ведущей в процессе кристаллизации, создавая скелет эвтектического зерна. Она и определяет вид и морфологические особенности колоний. Вторая фаза отлагается в междоузльных пространствах скелета. Если такой образец подвергнуть травлению, на шлифе выделяется скелет эвтектической колонии, составляющий ведущую фазу (см. вклейку между сс. 640—641). Эвтектические сплавы применяют в качестве припоев, литейных сплавов и др. материалов вследствие хороших технологических св-в и высоких прочностных характерис-

тик. Ориентированную (однонаправленную) кристаллизацию Э. т. используют для произ-ва композиционных материалов.

Лит.: Бунин К. П., Малиновка Я. Н., Таран Ю. Н. Основы металлургии чугуна. М., 1969; Чалмерс В. Теория затвердевания. Пер. с англ. М., 1968. Ю. Н. Таран.

**ЭВТЕКТОИД** (от *эвтектика* и греч. *εἶδος* — вид, род) — продукт распада твердого раствора или промежуточной фазы при охлаждении на другие твердые фазы. Эвтектоидный распад отличается от эвтектического тем, что распадается не жидкая, а твердая фаза. Структура Э. зависит от скорости охлаждения (степени переохлаждения) исходной фазы. Если охлаждение медленное (незначительное переохлаждение), кристаллы эвтектоидных фаз растут автономно и образуют структуру грубого конгломерата. Если охлаждение ускоренное (значительное переохлаждение), эвтектоидный распад приводит к формированию тонкодифференцированных структур — эвтектоидных колоний обычно пластинчатого строения. С ускорением охлаждения межпластинное расстояние в колониях уменьшается. Тонкодифференцированная структура может образоваться в результате быстрого охлаждения не только в сплаве эвтектоидного, но и неэвтектоидного состава. Такую структуру называют *псевдоэвтектоидом* (квазиэвтектоидом). Эвтектоидный распад и эвтектоидные структуры наблюдаются при формировании структур сталей и чугунов в твердом состоянии, а также в медных сплавах (напр., медь — алюминий, медь — олово, медь — цинк, медь — кремний). К. П. Бунин, Ю. Н. Таран.

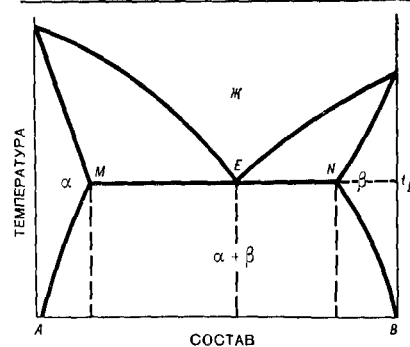


Рис. 1. Диаграмма состояния двухкомпонентных сплавов с эвтектикой.

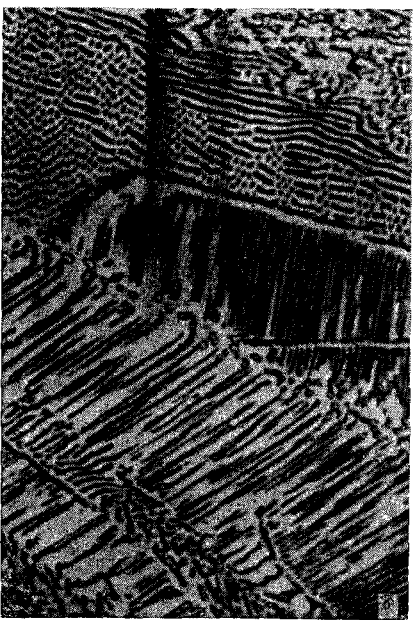
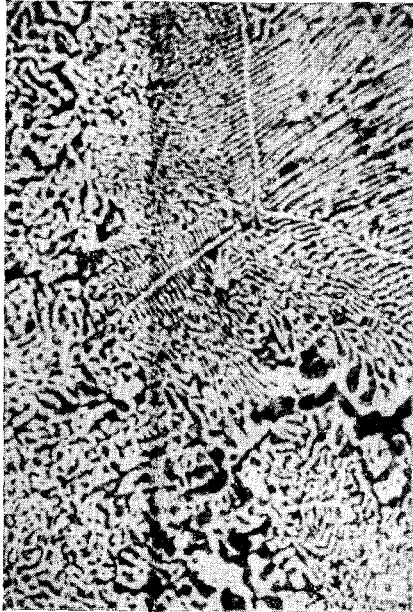


Рис. 2. Эвтектика: а — сплав олово — висмут,  $\times 400$ ; б — сплав железо — углерод (вверху — шаровидная, посредине и внизу — пластинчатая и стержневая),  $\times 600$ .

**ЭЙНШТЕЙНИЙ** [Einsteinium; по имени нем.-амер. физика А. Эйнштейна (A. Einstein)], Es — искусственно полученный радиоактивный хим. элемент, ат. н. 99; относится к *актиноидам*. Для Э. характерны степени окисления + 3 и + 2; более устойчива степень окисления + 3. Первый идентифицированный изотоп  $^{253}\text{Es}$  извлечен из радиоактивной пыли, собранной в 1952 после взрыва американского термоядерного устройства. Этот изотоп образовался в результате захвата во время взрыва ядрами  $^{238}\text{U}$  15 нейтронов и последующих бета-распадов. Известны 14 изотопов Э. с массовыми числами от 243 до 256. Наиболее долгоживущие — альфа-радиоактивный изотоп  $^{254}\text{Es}$  с периодом полураспада 276 дней и изотоп  $^{252}\text{Es}$  с периодом полураспада 140 дней. Из изотопов Э. легче всего получается (в ядерном реакторе) изотоп  $^{253}\text{Es}$  — альфа-излучатель с периодом полураспада 20 дней. При более длительном облучении в реакторе образуется также изотоп  $^{254}\text{Es}$ . Данных относительно получения Э. в металлическом состоянии нет. Мишени из изотопа  $^{253}\text{Es}$  используют для синтеза более тяжелых трансплутониевых элементов.

Лит.: Мясоедов Б. Ф. [и др.]. Аналитическая химия трансплутониевых элементов. М., 1972; Хайд Э., Перлман И., Сиборг Г. Ядерные свойства тяжелых элементов, в. 1. Пер. с англ. М., 1967. Г. Н. Флеров.

**ЭКСТРУЗИЯ** (от лат. extrudo — выталкиваю, вытесняю) — обработка давлением, заключающаяся в выдавливании пластичных материалов через отверстия заданного профиля. Применяется с конца 18 в. При Э. заготовку (чаще всего нагретую) помещают в приемник прессы (контейнер). На одном конце контейнера устанавливают матрицу с отверстием, соответствующим сечению изделия. С др. конца в контейнер входит поршень, диаметр к-рого равен диаметру контейнера. Поршень передает давление прессы на заготовку и заставляет материал вытекать из отверстия в матрице, в результате чего образуется изделие. При Э. материал находится в условиях сложного напряженного состояния, характеризующе-

гося одновременным действием сжимающих и сдвиговых напряжений. Высокий уровень сдвиговых напряжений приводит к формированию текстуры (см. *Текстура керамики*, *Текстура металла*), что обуславливает неравномерность мех. св-в по длине и поперечному сечению изделия. Различают Э. прямую, обратную и совмещенную. При прямой Э. материал и поршень движутся в одном направлении. При обратной Э. материал течет в направлении, противоположном движению поршня. Совмещенная Э. применяется обычно для изготовления труб и состоит из формирования стакана (образования полости в исходной заготовке) и образования трубы из стакана прямой экструзией. Используют также двустороннюю Э., при которой материал попеременно или одновременно выдавливают через матрицы, установленные на противоположных концах заготовки, т. е. в контейнере и поршне. Кроме того, разработана гидроэкструзия, заключающаяся во введении жидкости в контейнер под высоким давлением и воздействии ее на заготовку вместо поршня. Применение гидроэкструзии дает возможность выдавливать в холодном состоянии труднодеформируемые материалы, напр. быстрорежущую сталь, тугоплавкие металлы. Кристаллографически разориентированные зерна в исходном металле при гидроэкструзии приобретают острую аксиальную текстуру. В поперечном сечении вследствие этого образуется «вихревая» микроструктура, напоминающая структуру булата. Этой структуре соответствует сильно разориентированная ячеистая субструктура. Горячая Э. плотных изделий, получаемых из порошков, в отличие от горячей Э. литых заготовок, дает возможность создавать изделия из обычных и дисперсноупрочненных металлов (см. *Дисперсноупрочненные материалы*) с однородной мелкозернистой структурой и улучшенными мех. св-вами. Используя Э., получают изделия нужных размеров с малыми допусками, вследствие чего значительно сокращается последующая мех. обра-

ботка по сравнению с отливкой и штампованием. Применение прессов с усилием в несколько десятков тонн дает возможность за несколько секунд получать изделия больших сечений и длины. Легко осуществяемая смена матриц позволяет создавать изделия разных размеров и форм на одних и тех же прессах. Лит.: Береснев Б. И., Берещанин Л. Ф., Рябинин Ю. Н. Особенности реологического поведения металлов, прессуемых жидкостью. «Известия АН СССР. Отдел технических наук», 1957, № 5; Голобов Б. В., Зверев Г. И. Прессование металлов. М., 1971; Ковальченко М. С., Гавриленко А. П. Уплотнение пористого тела при горячей экструзии. «Порошковая металлургия», 1976, № 5; Уралский В. И. [и др.]. Деформация металлов жидкостью высокого давления. М., 1976; Береснев Б. И., Трушин Е. Б. Процесс гидроэкструзии. М., 1976.

М. С. Ковальченко.  
**ЭЛЕКТРЕТЫ** (англ. electrets, от греч. ἤλεκτρον — янтарь) — диэлектрики, длительно сохраняющие наэлектризованное состояние (остаточную поляризацию) и создающие электрическое поле в окружающем пространстве; электрические аналоги постоянных магнитов. Впервые получены в 20-х гг. 20 в. Неорганические Э. изготавливают из серы,  $MgTiO_3$ ,  $ZnTiO_3$ ,  $BaTiO_3$ , стеатита, борного стекла, *ситаллов*,  $ZnS$  и  $CdS$ , активированных медью, и др. Наиболее стойкое электретное состояние у Э. сложного состава, напр. у керамических, состоящих из кристаллической фазы и стекловидной прослойки. У Э. менее сложного состава и монокристаллических Э. электретные св-ва слабее или их нет вообще. Искусственно созданной неоднородностью можно значительно повысить электретный эффект. Наибольшего эффекта добиваются в сложных системах, содержащих незаполненные валентные связи, т. е. электретное состояние можно создать у большинства макро- и микронеоднородных диэлектриков. В зависимости от способа получения различают термоэлектреты, фотоэлектреты и электроэлектреты. К наиболее изученным и стабильным относятся термоэлектреты, к-рые получают нагреванием диэлектрика до т-ры, равной или меньшей т-ры плавления, с последующим охлаждением его в сильном электр. поле. При освещении (или радиоактивным облучении) фотопроводящих диэлектри-



ков в сильном электр. поле получают фотоэлектреты, к-рые на свету теряют заряд. Действием сильного электр. поля создают и электроэлектреты. В зависимости от величины прикладываемого напряжения у термоэлектретов возникает гетерозаряд или гомозаряд. Если электр. поле поляризации ( $E_{\text{п}}$ ) менее  $5 \text{ кВ/см}$ , Э. обычно не образуются. При  $5 < E_{\text{п}} < 10 \text{ кВ/см}$  возникает гетерозаряд (заряд на поверхности образца, обратный заряду электрода), при  $E_{\text{п}} > 10 \text{ кВ/см}$  — гомозаряд (заряд на поверхности образца, совпадающий со знаком электрода). Если  $E_{\text{п}}$  невелико, гетерозаряд медленно спадает до нуля и электретный эффект пропадает. Чаще всего гетерозаряд быстро спадает до нуля, а через нек-рое время превращается в гомозаряд, к-рый сохраняется достаточно долго. У нек-рых керамических диэлектриков с небольшой диэлектрической проницаемостью могут быть все три электретные состояния (медленно спадающий гетерозаряд; быстро спадающий гетерозаряд, переходящий в гомозаряд; гомозаряд). У керамических диэлектриков с большой диэл. проницаемостью ( $> 50$ ) термоэлектреты образуются только с гомозарядом. Обращение заряда происходит только у термоэлектретов. У фотоэлектретов обычно наблюдается гетерозаряд. Заряды Э. измеряют методом электростатической индукции (либо его усложненных вариантов) или деполяризацией диэлектретов (термоэлектреты нагревают, фотоэлектреты освещают). Возникающие вне и внутри Э. электр. поля сильно зависят от взаимного расположения поверхностей диэлектрика, их формы и расположения относительно электродов. Э. применяют в электрометрах, конденсаторных микрофонах, электрофотографии и др. См. также *Электроизоляционные материалы*.

Лит.: Фридкин В. М., Желудев И. С. Фотоэлектреты и электрофотографический процесс. М., 1960; Губкин А. Н. Электреты. М., 1961; Мяздриков О. А., Манойлов В. Е. Электреты. М.—Л., 1962. М. М. Некрасов.

**ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОЧНОСТЬ** — свойство электроизоляционного материала (диэлектрика) сохранять высокое электрическое сопротивление в электр. полях большой напря-

женности. Определяется напряженностью электр. поля  $E_{\text{пр}}$ , при к-рой происходит пробой диэлектрика, т. е. резкое увеличение его *электропроводности* до уровня, близкого к электропроводности металла. Пробой диэлектрика происходит вследствие местного разогрева током (тепловой пробой) или резкого увеличения концентрации носителей тока, когда напряженность поля достигнет некоторой критической величины (электр. пробой). Характер пробоя определяет как величину, так и зависимость Э. п. от частоты электр. поля, т-ры диэлектрика, внешнего давления и т. д. Тепловой пробой обусловлен экспоненциальным ростом электропроводности диэлектрика с увеличением т-ры. При небольших электр. полях разогрев диэлектрика джоулевым теплом компенсируется увеличением теплоотдачи в окружающую среду, однако при достаточно большой напряженности электр. поля выделяемая током мощность нарастает так быстро, что равновесное тепловое состояние диэлектрика становится невозможным. Разогрев обычно охватывает небольшую, наиболее теплоизолированную часть объема диэлектрика, имеющую вид шнура, к-рый соединяет металлические электроды; если источник внешнего напряжения достаточно мощный, в зоне пробоя происходят плавление, испарение и диссоциация диэлектрика. Электр. ток в этом случае проходит по плазменному шнуру дугового разряда в образовавшейся полости. Если источник внешнего напряжения отключается (при определенной величине тока) либо его внутреннее сопротивление велико, диэлектрик не расплавляется, однако вследствие термоудара в месте пробоя обычно образуются трещины. Пробивное напряжение диэлектрика  $U_{\text{пр}} = E_{\text{пр}} h$ , где  $h$  — толщина диэлектрика; при тепловом пробое его вычисляют по ф-ле  $U_{\text{пр}} = \sqrt[3]{33,6 \lambda \rho / V \varphi(c)}$ , где  $\lambda$  — *теплопроводность* диэлектрика,  $\text{кал/см} \cdot \text{сек} \cdot \text{град}$ ;  $\rho$  — удельное сопротивление диэлектрика,  $\text{ом} \cdot \text{см}$ ;  $V$  — температурный коэфф. сопротивления,  $\text{град}^{-1}$ ;  $\varphi(c)$  — некоторая функция,

характеризующая теплоотдачу от диэлектрика и зависящая от его размеров и теплопроводности, а также от характера переноса тепла во внешней среде (напр., у стандартных образцов различных керамических диэлектриков, используемых для измерения Э. п.,  $\varphi(c) = 0,02—0,05$ ). Из ф-лы следует, что квадрат пробивного напряжения экспоненциально уменьшается с т-рой с той же энергией активации, что и удельное сопротивление. Э. п. при тепловом пробое уменьшается с увеличением толщины образца вследствие ухудшения отвода тепла от внутренних областей диэлектрика, и даже при неограниченном увеличении его толщины пробивное напряжение не может быть больше значения, получаемого из ф-лы при  $\varphi(c) = 1$ . В перем. электр. поле к Джоулеву теплу добавляется тепло, выделяемое вследствие *диэлектрических потерь*, в результате чего Э. п. при тепловом пробое на перем. токе меньше, чем на постоянном. Время, в течение к-рого развивается тепловой пробой, зависит от тепловой инерции диэлектрика, поэтому, напр., при испытаниях массивных изоляторов на напряжениях, вдвое превышающих их Э. п., пробой происходит лишь через несколько минут. Тепловой пробой характерен для диэлектриков, обладающих в обычных условиях заметной электропроводностью. Электр. пробой происходит, если проводимость диэлектрика мала, невелика продолжительность приложения напряжения, а также если теплоотвод предохраняет диэлектрик от перегрева. Тепловой и электр. пробой различают, применяя П-образные импульсы напряжения длительностью порядка  $10^{-6}$  сек с различной скважностью: электр. пробой определяется амплитудой импульса, тепловой — эффективным значением импульсного напряжения. Рост концентрации носителей тока в диэлектрике при электр. пробое обусловлен туннельным переходом электронов в зону проводимости из валентной зоны, с примесных уровней или с металлических электродов, а также лавинным размножением электронов вследствие ударной ионизации.

В одних и тех же диэлектриках можно наблюдать различные механизмы роста концентрации носителей тока. Так, в слюде, кварце и охлажденных *керамических материалах* происходит ударная ионизация. Однако в этих же материалах, приготовленных в виде пленок, толщина к-рых сравнима с длиной свободного пробега электронов, наблюдается автоэлектронная эмиссия электронов в зону проводимости диэлектрика с электродов или с примесей. Э. п. при электр. пробое (в отличие от теплового пробоя) не зависит от толщины диэлектрика и увеличивается с ростом т-ры пропорционально квадратному корню из абс. т-ры вследствие растущего с т-рой рассеяния электронов акустическими колебаниями решетки. Электр. пробой может происходить почти без повышения т-ры диэлектрика (при малой длительности импульса или интенсивном теплоотводе), поэтому, если внешние цепи ограничивают величину тока, электр. св-ва диэлектрика после снятия поля восстанавливаются. Э. п. твердых тел при тепловом пробое составляет  $10^4—10^6$  в/см, при электр. пробое  $10^6—10^7$  в/см (табл.).

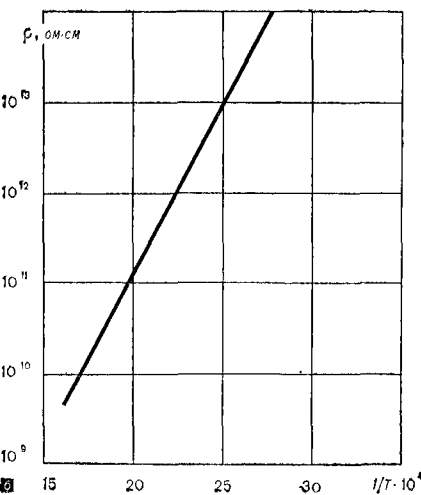
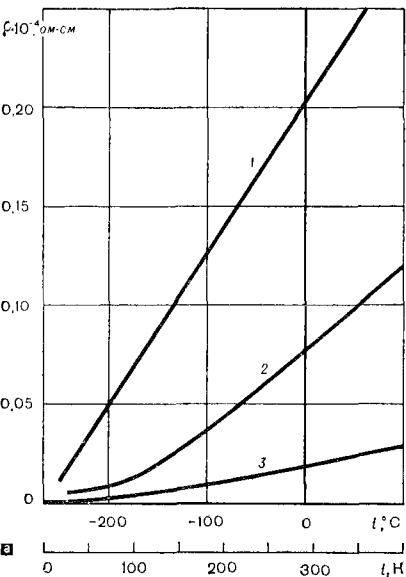
При нагреве диэлектриков электр. пробой переходит в тепловой (напр., в стекле — при т-ре  $50—100^\circ\text{C}$ ). Если не принимать спец. мер, в диэлектриках часто наблюдается поверхностный пробой — искровой разряд вдоль поверхности диэлектрика,

Электрическая прочность диэлектриков

Материал	Электрическая прочность, в/см	Материал	Электрическая прочность, в/см
Слюда	$(5—10)10^6$	Стеатит	$(0,8—1,6)10^6$
Кварц кристаллический	$(2—7)10^6$	Бромид калия	$0,8 \cdot 10^6$
Поваренная соль	$1,5 \cdot 10^6$	Фарфор	$(0,3—1,5)10^6$
Стекло оптическое	$(1—2)10^6$	Титанаты	$5 \cdot 10^4—1,2 \cdot 10^6$

Примечание: Электрическая прочность дана при температуре  $20^\circ\text{C}$ .

переходящий в дуговой при большой мощности источника напряжения. Напряженность поля при этом значительно меньше Э. п. диэлектрика и окружающего воздуха и составляет обычно менее  $10^3$  в/см (Э. п. воздуха в норм. условиях около  $3 \cdot 10^4$  в/см). Поверхностный пробой обусловлен искажением электр. поля вблизи поверхности диэлектрика из-за наличия электр. зарядов на поверхности,



различия диэлектрических проницаемостей и проводимостей воздуха и диэлектрика, а также вследствие поверхностных загрязнений. Повышению Э. п. материалов уделяют большое внимание в электротехнике, конденсаторостроении, микроэлектронике и мн. других областях техники. В то же время на явления электр. пробоя тонких пленок диэлектрика и  $p-n$ -переходов основывается действие туннельных диодов, стабилитронов, некоторых тонкопленочных структур с диэлектрическими слоями. Измерение Э. п. требует детальной отработки методики и тщательной подготовки образцов, чтобы исключить возможность поверхностного пробоя и обеспечить равномерность электр. поля в диэлектрике. Плохая обработка поверхности образца и электродов, наличие острых краев, трещин и др. источников концентрации электр. поля существенно снижают измеряемые величины Э. п. (иногда более чем в 10 раз). Обычная форма образца для измерения Э. п. электротехнических материалов — диск диаметром 50–80 и толщиной 8–10 мм, в центральной части образца толщина уменьшается до 1–2 мм. Для надежного определения Э. п. прибегают к статистической обработке данных по многим (не менее 10) образцам.

Лит.: Сканиви Г. И. Физика диэлектриков (Область сильных полей). М., 1958; Поплаво Ю. М. Физика диэлектриков. К., 1972; Балыгин И. Е. Электрические свойства твердых диэлектриков. Л., 1974; Франц В. Пробой диэлектриков. Пер. с нем. М., 1961.

В. А. Дубок.

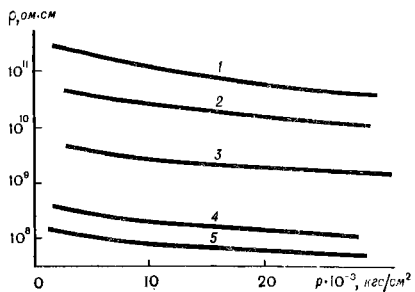
**ЭЛЕКТРИЧЕСКОЕ СОПРОТИВЛЕНИЕ** — 1) Электрическое сопротивление материалов — свойство материалов препятствовать прохождению электрического тока. Численное выражение Э. с. м. представляет собой константу пропорциональности между падением напряжения на проводнике и величиной электр. тока в нем (закон Ома). Э. с. м. зависит от размеров образца материала и его удельного электр.

Зависимость удельного электрического сопротивления чистых металлов (а) и сплавов (б) от температуры: 1 — свинец; 2 — железо; 3 — медь.

сопротивления, которое обратно удельной электропроводности. Удельное электр. сопротивление металлов увеличивается с ростом  $t$ -ры (рис., а с. 765):  $\rho = \rho_0 (1 + \alpha t)$ , где  $\rho$  — удельное электр. сопротивление при  $t$ -ре  $t^\circ \text{C}$ ;  $\rho_0$  — удельное электр. сопротивление при  $t$ -ре  $0^\circ \text{C}$ ;  $\alpha > 0$  — температурный коэфф. электр. сопротивления ( $\alpha \approx 1/273$  для чистых металлов). Удельное электр. сопротивление электроизоляционных материалов (диэлектриков) и полупроводниковых материалов обычно уменьшается с возрастанием  $t$ -ры (рис., б). Электр. сопротивление диэлектриков уменьшается с увеличением влажности окружающей среды или продолжительности нахождения диэлектрика в ней. С увеличением напряженности внешнего электр. поля электр. сопротивление диэлектриков уменьшается, а с увеличением продолжительности приложения внешнего электр. поля — увеличивается (в результате установления миграционных видов поляризации с большими временами релаксации). В диэлектриках с ионной проводимостью электр. сопротивление повышается в результате образования в приэлектродных областях слоев, обедненных носителями тока. Иногда наблюдается уменьшение сопротивления диэлектриков при длительном приложении электр. поля в результате миграции атомов металла электродов в диэлектриках (обычно при повышенных  $t$ -рах). Измеряют Э. с. м. с помощью мостовых схем или методом вольтметра — амперметра. Для измерения электр. сопротивления высокоомных материалов на образец наносят токоподводящие электроды из электропроводных материалов. Чтобы исключить влияние переходного сопротивления электрод — образец, при малых сопротивлениях используют четырехзажимные компенсационные схемы измерения или бесконтактные измерения на переменном токе с использованием вихревых токов, для диэлектриков измеряют диэлектрические потери. Лит.: Ш а л и м о в а К. В. Физика полупроводников. М., 1971; Т а р е е в В. М. Физика диэлектрических материалов. М., 1973. Н. С. Костюков.

2) ЭЛЕКТРИЧЕСКОЕ СОПРОТИВЛЕНИЕ МИНЕРАЛОВ И ГОРНЫХ ПОРОД — свойство минералов и горных пород препятствовать прохождению электрического тока. Зависит от размеров образца и удельного электр. сопротивления, обратного удельной электропроводности. В зависимости от величины удельного электр. сопротивления минералы и горные породы относятся к электропроводным материалам, полупроводниковым материалам или электроизоляционным материалам (диэлектрикам). Большинство минералов и горных пород — диэлектрики. Удельное электр. сопротивление зависит от минерального и хвм. состава, текстуры и структуры, влажности (табл.), внешних давления и  $t$ -ры (рис.), а также частоты электр. тока, на к-рой проводят измерения. При обычных и повышенных давлениях и  $t$ -рах удельное электр. сопротивление понижается с увеличением оснóвности. Электр. сопротивление пород группы гранит — диорит повышается с увеличением содержания кварца, в ультраосновных и основных породах увеличение содержания рудных минералов значительно понижает электросопротивление, в щелочных породах видна достаточно четкая связь сопротивления с содержанием таких относительно высокопроводящих минералов, как эгирин и эвдиалит. Электр. сопротивление повышают окислы  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MgO}$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , понижают его  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  и  $\text{K}_2\text{O}$ . Удельное сопротивление базальтов повышается с увеличением размера зерна. С увеличением давления электр. сопротивление дунита

Зависимость удельного электрического сопротивления базальта от давления при  $t$ -рах  $18^\circ \text{C}$  (1),  $120^\circ \text{C}$  (2),  $220^\circ \text{C}$  (3),  $340^\circ \text{C}$  (4) и  $400^\circ \text{C}$  (5).



и нек-рых др. типов пород сначала повышается до нек-рого минимума, а затем повышается. В низкотемпературной области проводимости энергии активации носителей тока составляет  $0,5 \div 0,8$  эв, в высокотемпературной —  $1,0 \div 4,0$ , иногда возрастающая до  $10 \div 12$  эв. Температурная зависимость электр. сопротивления может иметь резкие скачки из-за необратимых физ.-хим. явлений, происходящих в минеральном веществе при высоких т-рах. Отличие минералов

лов: вольфрама — ВА, ВМ, ВРН, ВЛ, ВТ, ВН и ВНЕ; молибдена — МЧ, МРН, МС, МК, МЛ, МТ и ТЗМ; вольфрама и молибдена — МВ и ВАМ; вольфрама и рения — ВР и ВР20Т2; молибдена и рения — МР; тантала и ниобия — Т, ТЧ, ТН, ТТ1, NbB, ТН80И и ТН80Т (табл. с. 768). Титан и цирконий во мн. случаях могут заменять ниобий и тантал. Тонко-

Удельное электрическое сопротивление минералов и горных пород

Минерал, горная порода	$\rho$ , ом·см	
	Влажное состояние	Сухое состояние
Песчаник	$2,3 \cdot 10^4$ — $1,41 \cdot 10^7$	$3,1 \cdot 10^7$ — $6,4 \cdot 10^{10}$
Диабаз	$2,9 \cdot 10^4$ — $4,57 \cdot 10^9$	$3,3 \cdot 10^7$ — $0,17 \cdot 10^{13}$
Доломит	$3,5 \cdot 10^4$ — $5,0 \cdot 10^5$	—
Базальт	$3,6 \cdot 10^5$ — $2,3 \cdot 10^6$	$1,3 \cdot 10^9$
Кварцит	$4,0 \cdot 10^5$ — $4,7 \cdot 10^6$	$2,0 \cdot 10^{10}$
Мрамор	$1,4 \cdot 10^6$ — $7,06 \cdot 10^{12}$	$2,5 \cdot 10^{10}$ — $1,8 \cdot 10^{20}$
Диорит кварцевый	$2,0 \cdot 10^6$ — $2,0 \cdot 10^8$	$1,8 \cdot 10^7$
Гнейс	$6,8 \cdot 10^6$	$3,2 \cdot 10^8$
Известняк	$2,1 \cdot 10^7$ — $8,4 \cdot 10^8$	$1,2 \cdot 10^9$
Грапит	$3,0 \cdot 10^7$ — $0,36 \cdot 10^9$	$0,3 \cdot 10^{16}$ — $3,2 \cdot 10^{18}$
Кварц кристаллический	$0,6 \cdot 10^{10}$	$1,0 \cdot 10^{18}$

и горных пород по величине удельного электр. сопротивления используют при электроразведке, исследованиях земной коры и верхней мантии.

Лит.: Пархоменко Э. И. Электрические свойства горных пород. М., 1965; Пархоменко Э. И., Бондаренко А. Т. Электропроводность горных пород при высоких давлениях и температурах. М., 1972; Справочник физических констант горных пород. Пер. с англ. М., 1969. С. И. Шепель.

**ЭЛЕКТРОВАКУУМНЫЕ МАТЕРИАЛЫ** — материалы, предназначенные для эксплуатации в условиях вакуума или разреженных газов. Пром. производство большинства Э. м. освоено в СССР в 50-х гг. Э. м. подразделяют на электродные (материалы катодов, анодов, сеток, крепежных деталей в электр. и электровакуумных приборах и т. п.) и электроизоляционные (стекло, электрокерамика, в т. ч. люминофоры). К электродным Э. м. относятся тугоплавкие металлы (вольфрам, молибден, тантал, ниобий, титан, цирконий, рений), черные и цветные металлы (железо, никель, медь), а также сплавы на их основе. Осн. марки сплавов на основе переходных метал-

дисперсн. порошки титана (см. *Титановый порошок*) и циркония, а также их гидриды используются для покрытия анодов и сеток генераторных ламп. Плотный титан (напр., в виде фольги) применяют в качестве распыляемого *геттера*, а ленты циркония — как нераспыляемый геттер в генераторных лампах и приборах сверхвысокой частоты. Из никеля (см. *Никелевый порошок*) и его сплавов изготовляют керны оксидных катодов почти всех электровакуумных приборов, а также аноды и сетки приемно-усилительных ламп. Наряду с чистейшим никелем (без присадок, марок Н1, Н0, НГ2, Н000 и Н-экстра) используют спец. сорта: никель с активирующими присадками (кремния, магния, кальция, стронция, вольфрама и др. в отдельности или в сочетании друг с другом) марок НК, НМ, НИКА, НИСТ и НИВО-3; никель с упрочняющими присадками (вольфрама, циркония, рения, марганца, окисл алюминия и тугоплавких окислов) марок НМЦ2,5, НМЦ5, НР6ВП и НР10ВП; алюминированный никель, используемый в виде

лент, плакированный (см. *Плакирование*) слоем алюминия (толщина покрытия 0,008—0,015, толщина пол-ос 0,15 мм). При легировании никеля одновременно несколькими элементами получают комплекс свойств, благоприятно сочетающихся друг с другом, напр. при введении рения и талтала в никель сплав приобретает высокие эмиссионные и прочностные свойства при высоких т-рах. Медь является основным конструкционным материалом для изготовления анодных блоков, токоподводов и др. деталей магнетронов, клистронов и мощных генераторных ламп. Для электровакуумных приборов содержание кислорода в меди не должно превы-

шать 0,001%. В качестве Э. м. используют медь марок МБ (медь бескислородной плавки) и МВ (медь вакуумной плавки). Для деталей внутренней арматуры применяют *константан*. В произ-ве электровакуумных приборов используют также сплавы черных и цветных металлов: железо — никель («фени»): *инвар* марок Н-36, Н-42, Н-47 и Н-50; железо — никель — хром: высокохромистую сталь, сталь марок Х18ТМФ, Н42Х6, Н47Х6 и Н30К25Х8, *ковар*; никель — хром: *нихром* марок Х20Н20, Х15Н60, ЭП-546 и ЭП-554; никель — молибден: НИМО-10, НИМО-20. Иногда (напр., в приборах сверхвысококачастотной техники и телеаппаратуры) в качестве материала термокатодов используют смесь окислов щелочноземельных металлов

Характеристики электровакуумных материалов

Электровакуумный материал	$D \cdot 10^3$ , кг/мм <sup>3</sup>	$t_{пл}$ , °C	Т-ра первичной рекристаллизации, °C	$\lambda$ , вт/м × °град	$\rho \cdot 10^3$ , ом · м	НВ
Ковар	8,2	1450	—	19	49	200—250
НИМО-20	8,8	1380	—	16,7	12,6	200—215
Н-36	8,5	—	—	13,3	83	160
Х20Н80	8,4	1400	—	14	105	85—90
Константан	8,9	1260	—	22	50	75—100
ВА	18,5	—	1400—1600	—	—	—
МВ-50	13,2	2900	1200—1300	—	9—54 (0—1500° C)	—
ВР-20	—	—	1500	—	35	—
МР-47В	13,3	2500	1350	—	23	—

Продолжение табл.

Электровакуумный материал	$\sigma_B$ , кгс/мм <sup>2</sup>	$\delta$ , %	$\sigma_{0,2}$ , кгс/мм <sup>2</sup>	Скорость испарения (при т-ре 3000° C), г/см <sup>2</sup> · сек	$E$ , кгс/мм <sup>2</sup>	$\alpha \cdot 10^{-7}$ (0—100° C), град <sup>-1</sup>
Ковар	63	35	35,4	—	14 500	49—53
НИМО-20	77—84	40—48	50—37	—	20 000	110
Н-36	45—60	45—30	23—42	—	15 000	52
Х20Н80	67	35—25	—	—	21 700	125
Константан	40—50	30	—	—	14 800	149
ВА	240	2,0	220	$7,1 \cdot 10^{-7}$	—	—
МВ-50	110—210	1,0—20,0	—	—	—	50—60
ВР-20	123	20	—	$6,85 \cdot 10^{-7}$	—	—
МР-47В	100—130	20—25	—	—	36 400	64

(BaO = 1 : 1, CaO = 5 : 4,5 : 0,5). Для нанесения таких покрытий на керн применяют биндер (растворы нитроцеллюлозы) вязкостью 29 ÷ 2,5 сПз. В металлопористых катодах, в отличие от спеченных, для повышения прочности сцепления с керном окисное покрытие напосаят на губку из *металлического порошка* того же металла (пикеля, молибдена, тантала, вольфрама). В качестве материалов фотокатодов обычно используют соединения щелочных металлов (см. *Фотозмиссионные материалы*). К электро- и воляционными Э. м. относятся неорганические люминофоры (чистые и с посторонними активаторами), сульфиды, сульфид-селениды, силикаты, вольфраматы, фосфаты, окислы металлов, бориды, фториды, фторсиликаты, керамика и электровакуумные стекла. В зависимости от температурного коэфф. линейного расширения различают электровакуумные стекла платиновые (напр., марок С-86-1 и С-87-1), молибденовые (марок С-47-1, С-48-1 и С-49-1) и вольфрамовые (марок С-36-1, С-37-1 и С-38-1). Керамику классифицируют по электр. свойствам (электро- и радиокерамика, установочная и конденсаторная, плотная и пористая) и по исходному сырью (глинистая, стеатитовая, глиноземистая, титансодержащая). К спец. вакуумной керамике относятся стеатит (напр., марок 5-17, С-55 и С-4), алунд ( $\alpha$ - $Al_2O_3$ ) и микалунд (марки 22ХС) (см. также *Электроизоляционные материалы*). Хим. состав и свойства Э. м. определены ГОСТами 492—52 и 2179—52, ТУ 24—63, 26—63 и 28—63.

**Лит.**: Лебединский М. А. Электровакуумные материалы. М.—Л., 1966; Гладков А. С. [и др.]. Металлы и сплавы для электровакуумных приборов. М., 1969; Основы технологии производства электровакуумных приборов. Л., 1971; Эспе В. Технология электровакуумных материалов, т. 1—3. Пер. с нем. М.—Л., 1962—69; Роус Б. Стекло в электронике. Пер. с чеш. М., 1969. *Е. С. Сазранская*.

**ЭЛЕКТРОГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ** — анализ материалов, основанный на электролитическом выделении из раствора металла (или его соединений — обычно окисла) и взвешивании его; метод *гравиметрического анализа*. При Э. а. «осадителем» служат электроны, подводимые к электроду (катоде — при осажде-

нии металлов) или отводимые от него (при анодном окислении с осаждением окислов). Э. а. предложен У. Гиббсом в 1864. В соответствии с законом Фарадея количество  $m$  (г) вещества, выделившегося на электроде при пропускании через раствор постоянного тока силой  $I$  (а) в течение времени  $t$  (сек), определяется формулой  $m = I \frac{\Delta}{F} t = I \frac{A}{nF} t$ , где  $\Delta$  — грамм-эквивалент выделяющегося на электроде вещества;  $F$  — число Фарадея (96 500 к);  $A$  — атомная (молекулярная) масса атомного вещества;  $n$  — изменение валентности вещества при восстановлении (окислении) на электроде. Скорость электролиза и структура осадка зависят от плотности тока. Уменьшение плотности тока замедляет анализ и обуславливает образование крупнозернистых осадков, иногда захватывающих немного электролита. Чрезмерное увеличение плотности тока ведет к образованию рыхлых, подвергающихся окислению и плохо удерживающихся на электроде осадков. К тому же обычно возрастает загрязнение осадка др. хим. элементами, содержащимися в растворе. Для ускорения процесса раствор электролита нагревают и перемешивают, что дает возможность получать осадки хорошего качества при относительно большой плотности тока. Осаждение проводят: электролизом при заданном токе; электролизом при заданном потенциале (постоянство потенциала электрода, на котором происходит осаждение, поддерживают, изменяя ток, протекающий через электролитическую ванну); внутренним электролизом с использованием для осаждения малого количества металла электрического тока, возникающего при погружении в анализируемый раствор двух электродов, составляющих гальваническую пару. В процессе электролиза при заданном токе определяемый металл должен быть осажден практически полностью (до концентрации в растворе  $10^{-5}$ — $10^{-6}$  г-ион/л и меньше). Однако при этом изменяется потенциал выделения осаждаемого металла и возрастает опасность одновременного осаж-

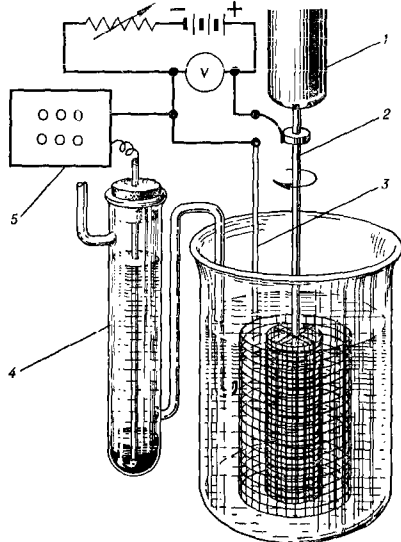
дения других металлов. Для предотвращения этого в раствор вводят т. н. буферные добавки (обычно создают определенную кислотность, вводят ионы  $\text{NO}_3^-$  и т. п.), к-рые подвергаются электролизу раньше, чем может начаться выделение на электроде посторонних металлов. Электролиз при заданном потенциале осуществляют с помощью спец. установки (рис.), поддерживающей постоянство потенциала катода по отношению к т. н. электроду сравнения. Если электролиз осуществляют в условиях, которые обеспечивают соответствие катодного потенциала точке на участке предельного (диффузионного) тока (см. *Полярграфический анализ*), то величина тока достигает макс. значения, при котором возможен 100%-ный выход по току осаждаемого металла. Это позволяет добиться наибольшей возможной скорости осаждения и одновременно избежать возникновения побочных реакций на катоде. Изменяя потенциал катода, можно иногда последовательно выделить из смеси несколько металлов. Для Э. а. требуется сравнительно немного времени, не нужно вводить в анализируемый раствор посторонние вещества. Недостатки Э. а.: невозможность определения некоторых хим. элементов (напр., алюминия, магния, титана) и трудность раздельного определения нескольких элементов с близкими потенциалами выделения, если они одновременно содержатся в растворе. Э. а. применяют гл. обр. для очень точного (с погрешностью  $\sim 10^{-2}\%$ ) определения макрокonzентраций (до 100%) меди, никеля, цинка, кадмия и др. металлов.

Лит.: Бабко А. К., Пятницкий И. В. Количественный анализ. М., 1968; Крешков А. П. Основы аналитической химии, кн. 2. М., 1970; Ялик Ю. С. Физико-химические методы анализа. М.—Л., 1974; Делახе П. Новые приборы и методы в электрохимии. Пер. с англ. М., 1957; Юнг Г. В. Инструментальные методы химического анализа. Пер. с англ. М., 1963. В. В. Сиваковский.

**ЭЛЕКТРОИЗОЛЯЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ**, диэлектрики — материалы с большим ( $10^8 - 10^{20}$  ом·см) удельным электрическим сопротивлением. Различают неоргани-

ческие Э. м. с электронной, ковалентной и ионно-электронной поляризацией (напр., кварц, слюды, корунд, глины), с преим. электронной поляризацией (напр., сера, водород) и с преим. спонтанной поляризацией (сегнетовая соль, метатитанат бария и др.). Кроме того, Э. м. подразделяют на твердые и газообразные. Наиболее распространены твердые Э. м., отличающиеся высокой прочностью, хорошими электр. характеристиками при достаточной мех. прочности, стойкостью к действию излучений высокой энергии, развитию плесени и поражению насекомыми. Большинство таких материалов негигроскопичны (см. *Гигроскопичность*). К твердым Э. м. относятся радиотехническая керамика, электреты, сегнето- и пьезоэлектрики, электротехническое стекло, слюды и материалы на их основе. Радиотехническую керамику, электреты, сегнето- и пьезоэлектрики изготавливают из природных глинистых веществ, а также окислов бария, кальция, алюминия, магния, титана, стронция, циркония и др. Из керамики делают опорные, проходные и подвесные изоляторы, изоляторы ра-

Установка для электролиза при заданном потенциале, используемая в электрографическом анализе: 1 — мотор; 2 — вращающийся анод; 3 — катод; 4 — электрод сравнения; 5 — потенциометр (или высокоомный вольтметр).





диоистровые панели, ламповые панели, кар-касы катушек индуктивности, изоляторы электровакуумных приборов, основания проволочных и непроволочных сопротивлений и др. изделия. Керамика с повышенным и высоким значением *диэлектрической проницаемости* используется в производстве высокочастотных конденсаторов низкого и высокого напряжения, сегнетокерамика — для изготовления пелинейных конденсаторов и пьезоэлементов. Находит применение бескислородных керамика на основе бескислородных *тугоплавких соединений*: нитридов бора, алюминия, кремния и др. Эту керамику используют при очень высоких *t-рах* (до  $2500^{\circ}\text{C}$ ) в нейтральной или восстановительной среде, в различных агрессивных средах (см. также *Керамические материалы, Пьезоэлектрические материалы, Радиофарфор, Сегнетоэлектрические материалы, Электреты*). Электротехническое стекло представляет собой сложную систему различных окислов ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и др.). Св-ва его зависят от хим. состава и режима тепловой обработки в весьма широких пределах. Такое стекло применяют для изготовления баллонов и ножек осветительных и электронных ламп, в качестве внутриламповой изоляции, для изготовления газоразрядных приборов, рентгеновских трубок, установочных и линейных изоляторов, вводов, в качестве диэлектрика конденсаторов и пр. На основе стекла изготавливают стеклокламы, используемые для устройства вводов в металлические вакуумные приборы и в малоемких конденсаторах некоторых типов (см. также *Электротехническое стекло*). Слюда и материалы на их основе (микалекс, миканит и др.) применяют для изготовления конденсаторов, фасонных штампованных деталей электровакуумных приборов. Слуду высшего качества используют в произ-ве образцовых измерительных конденсаторов (см. *Слюда*). Особый класс Э. м. составляют волокнистые материалы (*асбестовое волокно, стеклянное волокно*), используемые для изоляции проводов, кабелей, электр. аппаратуры, в произ-ве конденсаторов, в качестве опорных и крепежных деталей в электротехнике, как напол-

нители при изготовлении слоистых пластинок (гетинакса, текстолита и др.). К газообразным Э. м. относятся элегаз (шестифтористая сера), водород, инертные газы и др. Элегаз, отличающийся высокой хим. инертностью до  $t-ры\ 800^{\circ}\text{C}$  и значительной электр. прочностью (в 2,5 раза выше, чем у воздуха), используют в конденсаторах и кабелях. Водородом заполняют крупные турбогенераторы, инертными газами — электровакуумные приборы. См. также *Пеностекло*. Лит.: Богородицкий Н. П., Пасынков В. В. Материалы в радиоэлектронике. М.—Л., 1961; Богородицкий Н. П., Пасынков В. В., Тареев Б. М. Электротехнические материалы. Л., 1969; Самсонов Г. В. Неметаллические нитриды. М., 1969.

Т. В. Андреева.

## ЭЛЕКТРОИНДУКТИВНАЯ ДЕФЕКТОСКОПИЯ

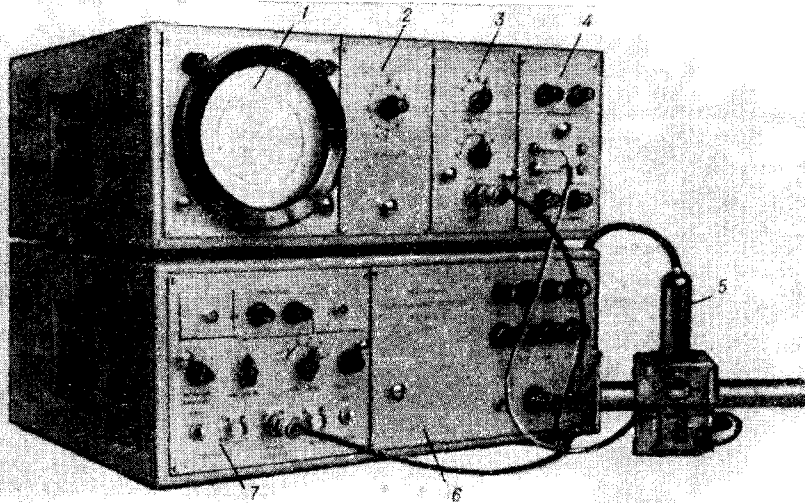
— дефектоскопия, основанная на возбуждении в изделии вихревых токов, величина и плотность к-рых зависят от наличия дефектов, а также от структуры и свойств материала. Иногда Э. д. наз. токовихревой или индукционной дефектоскопией. Впервые Э. д. применена в начале 20 в. Для осуществления контроля изделие помещают в электромагнитное поле катушки или ряда катушек, питаемых переменным током. Индуцируемые в изделии вихревые токи создают добавочное электромагн. поле дефекта, к-рое изменяет добротность и индуктивность измерительной (или возбуждающей) катушки. С изменением этих параметров появляется дополнительная эдс, к-рую измеряют в процессе контроля. Основные методы Э. д.: метод измерения индукции магн. поля дефекта и динамический модуляционный метод регистрации. Метод измерения индукции магн. поля дефекта заключается в выделении с помощью преобразователей, состоящих из системы возбуждения и измерительных элементов-градиентометров, пространственной составляющей вектора индукции поля дефекта, ортогональной вектору напряженности первичного поля. Динамический модуляционный метод основан на регистрации эдс, которая появляется в преобразователе, когда он, перемещаясь над изделием, пере-

секает поле дефекта. Кроме того, для контроля используют многочастотный метод и метод гармонического анализа. Согласно многочастотному методу через катушку преобразователя пропускают электр. ток низкой частоты, что влечет за собой возникновение вихревых токов в глубине изделия, а также ток высокой частоты, при к-ром глубина возбуждения вихревых токов сопоставима с толщиной контролируемого слоя. Анализируя разницу показаний дефектоскопа при приложении тока низкой и высокой частот, судят о качестве этого слоя. Метод гармонического анализа основан на изменении спектра выходного сигнала в зависимости от электр. и магн. характеристик или размеров изделия. Для Э. д. применяют электроиндуктивные дефектоскопы (рис.), в к-рых в качестве индикаторов используют стрелочные приборы или электроннолучевые трубки. В дефектоскопах фиксируется в осн. амплитуда, а в некоторых и фаза сигнала, к-рые проградированы чаще всего в величинах, соответствующих параметрам, характеризующим качество изделия. Э. д. используют для выявления поверхностных и подповерхностных (4—5 мм) дефектов типа несплошностей, для определения хим. состава и структуры ма-

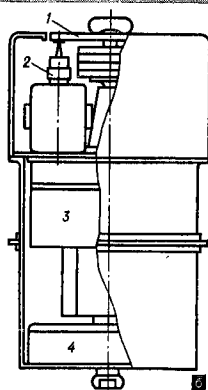
териалов, измерения толщины антикоррозионных покрытий, глубины поверхностной химико-термической обработки металлов и др. Особенно широко используют Э. д., когда необходимо осуществить бесконтактный контроль проводящих сред. Лит.: Дорофеев А. Л. Электроиндуктивная (индукционная) дефектоскопия. М., 1967; Денель А. К. Дефектоскопии металлов. М., 1972; Неразрушающие испытания (Справочник), кн. 2. Пер. с англ. М.—Л., 1965. И. П. Белокур.

**ЭЛЕКТРОКОРУНД** — искусственный корунд электродуговой плавки. Разработан (1893) франц. исследователем И. Верлейном. Т-ра плавления 1970—2000° С. Плотность 3,25—4,01 г/см<sup>3</sup>. Твердость по Моосу 9,03. Прочность монокристалла (по I оптической оси): на сжатие 147,0 кгс/мм<sup>2</sup> (появление первых трещин) и 223,6 кгс/мм<sup>2</sup> (разрушение); на изгиб 36,8 кгс/мм<sup>2</sup>. Прочность поликристалла на сжатие 75,7 кгс/мм<sup>2</sup> (разрушение), на изгиб 8,70 кгс/мм<sup>2</sup>. Различают Э. белый (корракс или алунд), нормальный (черный) и монокорунд. Белый Э. содержит 93% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и более, нормальный Э.— 88—97%. Примесями в белом Э. являются Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, в нормальном Э., кроме того, — чугун

Электроиндуктивный дефектоскоп типа УЭД, используемый в электроиндуктивной дефектоскопии: 1 — индикатор; 2 — фазовращатель; 3 — избирательный усилитель; 4 — усилитель постоянного тока; 5 — электроиндуктивный преобразователь; 6 — блок питания; 7 — генератор.



(попутный сплав с высоким содержанием углерода, кремния и титана),  $TiO_2$  и  $CaO$ . Белый Э. получают плавкой технической окиси алюминия, нормальный Э. — восстановительной плавкой бокситов. Э. используют гл. обр. как абразивный материал, а также при получении синтетических шлаков, цек-рых керамических материалов и огнеупорных материалов. Э. выпускают различной зернистости в соответствии с ГОСТом 3647—71.



Внешний вид (а) и схематический разрез (б) установки «Вулкан», применяемой для электроннолучевой сварки в космосе: 1 — вращающийся стол с образцами для сварки; 2 — электроннолучевая пушка; 3 — блок автоматики; 4 — блок питания.

Лит.: Рысс М. А. Производство металлургического электрокорунда. М., 1971; Огнеупорное производство. Справочник, т. 1. М., 1965. Г. А. Выхрич.

**ЭЛЕКТРОНАГРЕВ** — нагрев металлов (сплавов) электрическим током; разновидность скоростного нагрева.

**ЭЛЕКТРОННОЛУЧЕВОЙ НАГРЕВ** — нагрев материала теплом, выделяющимся при столкновении потока ускоренных электронов с его поверхностью. В пром. масштабах используется с 60-х гг. 20 в. Электроны ускоряются при прохождении электр. поля с разностью потенциалов  $U$ , в к-ром приобретают кинетическую энергию  $E = mv^2/2 = eU$ , где  $m$  — масса электрона;  $v$  — скорость электрона;  $e$  — заряд электрона. Мощность потока ускоренных электронов равна  $W = IU$ , где  $I$  — величина тока электронного луча. При Э. н. электр. энергию преобразуют в кинетическую энергию направленного потока электронов с помощью электроннолучевой пушки — вакуумного устройства, состоящего из катода, разогреваемого до высокой т-ры для получения достаточной эмиссии электронов, и ускоряющего анода. Напряжение между катодом и анодом пушки — порядка  $10^3 - 10^4$  в. После прохождения через канал в ускоряющем аноде поток ускоренных электронов движется по инерции. Во мн. конструкциях пушек в заанодном пространстве устанавливают электромагнитные системы, с помощью к-рых фокусируют электронный луч и управляют им. В некоторых простейших пушках анодом служит нагреваемая поверхность. Мощность электроннолучевых пушек в зависимости от назначения составляет от нескольких ватт до тысячи и более киловатт. При столкновении летящего электрона с поверхностью осн. часть его кинетической энергии (примерно 80—90%) превращается в тепловую в тонком поверхностном слое, остальная часть расходуется на возбуждение вторичной эмиссии и рентгеновского излучения. При нагреве электронным лучом источник тепла находится в тонком поверхностном слое, что в сочетании со значительной полнотой превращения кинетической энергии электронов в теп-

ловую характеризует электронный луч как весьма эффективный источник нагрева. Электронный луч дает возможность плавно изменять в широком диапазоне  $t$ -ру нагреваемого материала, создавать различные легко регулируемые зоны нагрева, обеспечивать высокий уровень автоматизации и программного управления процессом нагрева. Электроннолучевые источники нагрева в сочетании с высоким вакуумом позволяют проводить электронное плавление материалов и рафинирование металлов, электроннолучевое испарение металлов и неметаллов для получения различных покрытий, электронную сварку материалов как на земле, так и в космосе (рис. с. 773), размерную электроннолучевую обр-ку (сверление, фрезерование), термическую обработку материалов. Электронный луч применяется в лабораторной практике для зонной очистки, выращивания монокристаллов, нагрева образцов при физико-хим. исследованиях и мех. испытаниях.

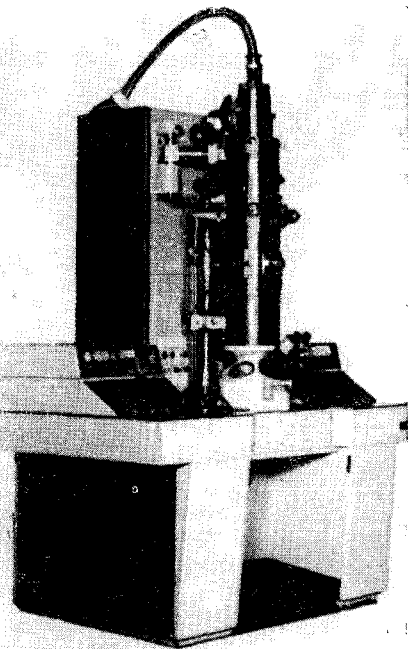
Лит.: Назаренко О. К. Электроннолучевая сварка. К., 1965; Электронно-ионнолучевая технология. М., 1968; Патон Б. Е. (и др.). Особенности аппаратуры и процессов электроннолучевой сварки и резки в условиях космоса. «Автоматическая сварка», 1971, № 3; Мовчан Б. А., Тихоновский А. Л., Куратов Ю. А. Электроннолучевая плавка и рафинирование металлов и сплавов. К., 1973. Б. А. Мовчан.

**ЭЛЕКТРОННОМИКРОСКОПИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ** — анализ структуры твердых тел методами электронной микроскопии. Применяется с 1931. Для Э. а. используют электронные микроскопы просвечивающие, отражательные, эмиссионные и растровые. В просвечивающих микроскопах падающий пучок электронов, проходя через исследуемый образец, рассеивается (упруго и неупруго) атомами кристаллической решетки, вследствие чего образуются один или несколько дифрагированных пучков, составляющих с падающим пучком углы до  $1-2^\circ$ . При фокусировании этих пучков получается изображение, дифракционный контраст к-рого зависит от распределения интенсивности электронов, отраженных под брэгговскими углами от разных участков образца.

Светлопольное изображение формируется падающим пучком и неупруго рассеянными под малыми углами электронами, темнопольное — одним из дифрагированных пучков. Просвечивающие электронные микроскопы (рис.), позволяющие проводить исследования при увеличении до 300 000

и разрешении  $2-8 \text{ \AA}$ , состоят из электронной пушки и системы электромагнитных линз (две конденсорные линзы, формирующие падающий пучок электронов, и объективная, промежуточная и проекционная линзы, увеличивающие изображение исследуемого образца). Конечное изображение наблюдают на флуоресцирующем экране или фиксируют на фотопластинке. В кинематическом приближении теории контраста принимают, что амплитуда дифрагированной волны намного меньше амплитуды падающей, т. е. кристалл находится в положении, далеком от отражающего, и волны между собой не взаимодействуют. Для совершенного

Просвечивающий электронный микроскоп для электронномикроскопического анализа.



кристалла, зависимость диффракционного пучка  $I_d = \sin^2(\pi s t)/(\pi s)^2$ ,

где  $t$  — толщина кристалла;  $s$  — отклонение узла обратной решетки от сферы отражения. Интенсивность диффрактированного пучка периодически изменяется в зависимости от толщины кристалла, в результате чего в клиновидных кристаллах образуются толщинные контуры, расстояние между которыми определяется отклонением от отражающего положения. При наличии в кристалле дефекта появляется дополнительный сдвиг по фазе и результирующая интенсивность изменяется. Динамическая теория контраста, учитывающая взаимодействие падающей и диффрактированной волн (а также *абсорбцию*), позволяет рассчитывать профили интенсивности для кристаллов с различными дефектами (см. *Дефекты в кристаллах*). На изображениях с дефектами упаковки наблюдается система параллельных светлых и темных полос. Светлополюсные изображения симметричны относительно центра, а темнопольные — асимметричны, что позволяет определить верх и низ фольги, знак пересечения дефекта упаковки с поверхностями кристалла, а также тип дефекта упаковки (вычитания или внедрения). Светло- и темнопольные изображения *дислокаций* дополнительно только тогда, когда не наблюдаются эффекты аномальной абсорбции (т. е. для достаточно тонких кристаллов). Ширина изображения дислокации составляет 40—100 Å и зависит от экстинкционного расстояния (расстояния, на котором диффрактированная волна дважды отражается от данной системы атомных плоскостей). Изображение краевой дислокации в два раза шире изображения винтовой. Ширина изображения частиц второй фазы определяется отклонением, к-рое его формирует, величиной частицы и степенью несоответствия решеток матрицы и выделения. Контраст на выделениях возникает в результате различия структурных факторов частицы и матрицы, разной ориентации выделения и матрицы, а также в результате изменения фазы волн, прошедших выделение, взаимодействия волн, рассеянных матрицей и выделением, что приводит к появлению муарового

ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКИХ АНАЛИЗОВ

узора или контраста, связанного с геометрией поверхности сочленения фаз. При радиальном поле деформации вокруг частицы существует линия, вдоль к-рой контраст не наблюдается. Периодические изображения возникают при взаимодействии двух когерентных пучков электронов (напр., неотклоненного и диффрактированного) от одного участка образца. Интенсивность изображения изменяется с периодом, равным расстоянию между плоскостями решетки, вызвавшими образование этого диффрактированного пучка. Так получают прямое изображение кристаллической решетки. Эти изображения (муаровые узоры) возникают: при наложении двух тонких пленок одного и того же материала, приготовленных раздельно; в слоях, эпитаксиально выращенных (см. *Эпитаксия*) на тонких монокристаллических основах; в приготовленных электрополированием образцах, содержащих малоугловые границы; в тонких пленках двухфазных структур. При непрямом разрешении периодическую структуру обнаруживают с помощью муарового узора. Используя периодические изображения, анализируют несовершенства решеток: полные и частичные дислокации, дефекты упаковки, их расположение, деформацию решетки, вызванную различными несовершенствами. Если в кристалле есть антифазные границы, в изображении появляется полосчатый контраст, обусловленный фазовым сдвигом. Анализируя микрофотографию и соответствующую микродифракционную картину, определяют векторы смещения для различных участков антифазных границ. Электронномикроскопический дифракционный контраст изображений рассчитывают на электронных вычислительных машинах, используя динамическую теорию дифракции электронов. В большинстве случаев достаточно хорошее совпадение с экспериментально наблюдающимися структурами дает двухлучевое приближение теории. Профили интенсивности определяют в зависимости от глубины залегания дефекта, изображая каждую кривую интенсивности с по-

мощью рядов, состоящих из знаков различного почернения. Набор таких линий дает картину распределения интенсивности, т. е. теоретическую светлопольную электронномикроскопическую фотографию. Чтобы облегчить индентирование экстинкционных контуров, определение участков, формирующих данный дифрагированный пучок, анализ контраста и т. д., применяют метод темнопольных изображений, к-рые формируются выбранным дифрагированным пучком. Разрешающая способность электронного микроскопа повышается при получении темнопольных изображений в слабых дифрагированных пучках, т. е. сформированных электронами, отраженными от плоскостей, далеких от брэгговского положения в совершенном кристалле. Методом слабых пучков устанавливают положение

дислокации с точностью до  $10 \text{ \AA}$ ; раздельно наблюдают две дислокации, расстояние между к-рыми составляет менее  $20 \text{ \AA}$ ; измеряют расстояние между частичными дислокациями и ширину растянутых узлов дислокационной сетки; определяют энергию дефектов упаковки; изучают взаимодействие дислокаций с выделениями и т. д. Анализ проводят на

образцах толщиной  $1000-2000 \text{ \AA}$ . Основные методы приготовления образцов: электро- и хим. полирование; скол и микротомирование (срез); ионная бомбардировка; вакуумное напыление; метод реплик. Методом реплик изучают структуру поверхности твердых тел (в частности, аморфных и керамических), состав структурных составляющих различного рода включений и частиц, их форму, размеры и распределение. Осн. видами реплик являются пластические, углеродные, окисные (оксидные) и кварцевые. Для лучших реплик разрешение составляет  $20 \text{ \AA}$ . Контрастность изображения, получаемого на репликах, определяется числом электронов, прошедших через соседние участки пленки, к-рая повторяет рельеф протравленной поверхности исследуемого образца. Для пленок с извлеченными кристалличе-

скими частицами контраст изображения является дифракционным. Эффективную толщину тонкой пленки рассчитывают по числу экстинкционных контуров от края кристалла до выбранной точки или по толщине проекции дефекта, если он пересекает обе поверхности фольги. Для измерения плотности дислокаций (до  $10^9 \text{ см}^{-2}$ ) подсчитывают число пересечений их линий с поверхностью образца. При плотности дислокаций  $10^{11}-10^{12} \text{ см}^{-2}$  измеряют общую длину линий дислокаций в единице объема. Энергию дефектов упаковки  $\gamma$  определяют на основании зависимости равновесного расстояния, на к-рое расходятся две частичные дислокации после расщепления полной дислокации, от  $\gamma$  (метод применим для материалов с  $\gamma \leq 15 \text{ эрг/см}^2$ ) или по радиусу кривизны растянутого дислокационного узла, образовавшегося при взаимодействии притягивающихся дислокаций с различными векторами Бюргера, к-рый также зависит от энергии дефектов упаковки. Аппарат применяют и для изучения влияния микроструктуры на магнитные св-ва, непосредственного исследования структуры магнитных доменов (см. *Доменная структура*) в ферромагнитных материалах, взаимодействия доменных стенок с несовершенствами, зависимости доменной структуры от т-ры и т. д. Сведения о кристаллографии различных дефектов, т. е. о кристаллографических плоскостях и направлениях, в к-рых они расположены, получают с помощью анализа следов. Электронный микроскоп имеет гониометр для исследования при наклоне образца на угол до  $30^\circ$  относительно горизонтальной оси, а также приставки для исследования процессов, происходящих при нагреве, охлаждении и деформировании. Возможности Э. а. существенно расширяются при совместном использовании с методом микродифракции (см. *Электроннографический анализ*), а также благодаря применению приставок для рентгеновского микроанализа, телевизионному усилению яркости и др. При исследовании толстых образцов (до  $2-5 \text{ мкм}$ ) применяют электронные микроскопы с ускоряющим напряжением  $500, 1000$  и  $3000 \text{ кв}$ . В о т р а -

жательных пучках изображение формируется электронами, рассеянными различными участками образца и прошедшими через апертурную диафрагму. Разрешающая способность таких микроскопов достигает  $100 \text{ \AA}$ . Отражательная микроскопия позволяет изучать поверхности с неоднородным рельефом, реакции и превращения на поверхности образцов, проводить дифракционные исследования. В эмиссионных микроскопах изображение образуют электроны, к-рые испускаются кристаллом при термо-, фото- и автоэлектронной эмиссии. Разрешающая способность таких микроскопов достигает  $150 \text{ \AA}$ . С помощью эмиссионных микроскопов изучают микроструктуру поверхности образца в широком интервале т-р, исследуют фазовые превращения, перемещения границ зерен и т. д. В растровых микроскопах при сканировании поверхности образца тонким ( $50\text{—}100 \text{ \AA}$ ) электронным зондом возникают вторичные, отраженные, поглощенные и прошедшие электроны, к-рые используются для формирования сигнала. Возникший сигнал детектируется, усиливается и подается на модулятор пидикаторной телевизионной трубки. При сканировании сигнал изменяется в результате особенностей исследуемой поверхности, что приводит к изменению яркости свечения экрана. Таким образом возникает изображение поверхности образца. Разрешающая способность растровых микроскопов достигает  $50\text{—}70 \text{ \AA}$ . С их помощью изучают топографию поверхности и хим. состав кристаллов, исследуют  $p-n$ -переходы в полупроводниковых материалах и т. д.

Лит.: Утевский Л. М. Дифракционная электронная микроскопия в металловедении. М., 1973; Томас Г. Электронная микроскопия металлов. Пер. с англ. М., 1963; Хирш П. [и др.]. Электронная микроскопия тонких кристаллов. Пер. с англ. М., 1968. В. А. Лободюк.

**ЭЛЕКТРОНОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ** — анализ атомно-молекулярной структуры материалов, основанный на дифракции электронов в кристаллической решетке. Позволяет определять положение легких атомов при наличии тяжелых, напр. углерода и азота при наличии железа и вольфрама (вследствие значительно

меньшего различия в атомных амплитудах рассеяния электронов на легких и тяжелых атомах, чем при рентгеновском рассеянии); визуально наблюдать электронограмму на флуоресцирующем экране, регистрировать ее на фотоластинке за короткое время экспозиции (порядка нескольких секунд); проводить дифракционные исследования достаточно быстро протекающих процессов (благодаря применению электронных липз для получения тонкого первичного пучка высокой интенсивности); получать четкие дифракционные спектры от рентгеноаморфных веществ, т. е. веществ, дающих диффузные гало на рентгенограммах; исследовать весьма высокодисперсные образцы (из-за малой длины волны электронов). В отличие от рентгенограмм (см. *Рентгеноструктурный анализ*), электронограммы в процессе Э. а. получают от весьма тонких образцов ( $10^{-5}\text{—}10^{-7} \text{ см}$ ), что обусловлено сильным взаимодействием электронов с материалом образца (на несколько порядков превышающим взаимодействие рентгеновского излучения). Кроме того, расшифровывать электронограммы значительно проще, чем рентгенограммы. Так, межплоскостное расстояние рассчитывают по формуле

$$d = \frac{2\lambda L}{D}, \text{ где } \lambda = 1,227: \sqrt{V} \text{ — дли-}$$

на волны электронов ( $V$  — ускоряющее напряжение);  $L$  — расстояние от исследуемого образца до экрана (фотоластинки);  $D$  — диаметр кольца на электронограмме. Величину  $2\lambda L$  (постоянную электронографа) обычно определяют по электронограмме эталонного образца (изготовленного из окиси магния, хлористого аммония, хлористого таллия или отожженных пленок алюминия, кремния, золота), дающего четкие дифракционные линии. Благодаря малой длине волны электронов ( $0,003\text{—}0,005 \text{ нм}$ ) электронограмма от поликристалла содержит большое число отражений (линий). Электронограмма от монокристалла представляет собой сетку точечных отражений (рефлексов), являющихся увеличенным изображением плоского сечения его обратной

решетки. В зависимости от способа получения электронограмм различают Э. а. на просвет и Э. а. на отражение. Э. а. на просвет по сравнению с Э. а. на отражение более точен (погрешность определения периода решетки 0,05—0,01%). Для Э. а. используют электронографы, состоящие из устройств получения и формирования тонкого первичного пучка электронов с энергией до 100 кэв, камеры объектов и камеры наблюдения (фотокамеры). В электронографах электронограмма получается от сравнительно больших участков исследуемого образца —  $10 \div 100 \text{ мкм}^2$  (т. н. метод дифракции от большого поля). Для Э. а. применяют также электронные микроскопы, в к-рых электроны дифрагируют на участках исследуемого образца площадью до  $0,1 \text{ мкм}^2$  (т. н. метод микродифракции). Методом микродифракции получают информацию о природе фаз, их ориентационных соотношениях, атомном упорядочении, дефектах в кристаллах и т. д. Благодаря этому его применяют как сопутствующий при электронномикроскопическом анализе. Э. а. наиболее эффективен при исследовании структуры тонких пленок, а также поверхностных слоев, возникающих в процессе поверхностных реакций. По электронограммам, полученным в результате дифракции медленных электронов (с энергией 10—500 эв и длиной волны 0,1 нм), исследуют монокристаллы на поверхности твердых тел, в частности адсорбированные газы.

Лит.: Пинскер З. Г. Дифракция электронов. М.—Л., 1949; Вайнштейн Б. К. Структурная электронография. М., 1956; Пилляньевич А. Н. Просвечивающая электронная микроскопия. К., 1975. А. Н. Пилляньевич.

**ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ** — материалы, изменяющие свои оптические свойства под действием электрического поля. Использование Э. м. основано на изменении коэфф. преломления и рассеяния света и деполяризации рассеянного света. Электрооптический эффект Э. м. может быть линейным (изменение оптических св-в пропорционально первой степени напряженности электр. поля и зависит от его знака) и квад-

ратичным. Различают Э. м. с поперечным электрооптическим эффектом, при к-ром направление распространения света перпендикулярно электр. полю, и с продольным электрооптическим эффектом. К неорганическим относятся твердые Э. м., представляющие собой монокристаллы и прозрачные керамические материалы. Качество Э. м. зависит от величины электрооптических коэфф., характеризующих изменение поляризационных констант с приложением к материалу электр. поля. У большинства Э. м. наблюдается пьезоэффект, вследствие чего электрооптические коэфф. у механически свободных кристаллов ( $r_{ik}^*$ ) обычно больше, чем у кристаллов, пьезоэлектр. деформация к-рых каким-либо способом предотвращена ( $r_{ik}^x$ ). Зависимость оптических св-в от поляризации кристалла описывается электрооптическими постоянными  $r_{ik}^*$ , к-рые связаны с электрооптическими коэфф. соотношением  $r_{ik}^* = (4\pi/\epsilon - 1) r_{ik}$ , где  $\epsilon$  — диэлектрическая проницаемость. Важными характеристиками Э. м. являются критическая управляющая напряженность поля  $E_{\lambda/2}$  и критическое управляющее напряжение  $U_{\lambda/2}$ , при к-рых разность хода обыкновенного и необыкновенного лучей равна половине длины волны (в этом случае  $E = 0,5 \lambda / kl$ , где  $\lambda$  — длина волны света;  $k$  — коэфф. эффективности управления;  $l$  — оптическая длина пути). Первыми нашедшими широкое применение Э. м. были монокристаллы дигидрофосфата калия ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ) и изоморфные ему кристаллы дигидрофосфатов и дигидроарсенатов др. щелочных элементов и аммония, а также кристаллы этих соединений, в к-рых водород частично или полностью заменен дейтерием. Электрооптические св-ва таких кристаллов (табл.), обладающих тетрагональной решеткой класса  $\bar{4}2m$ , описываются электрооптическими коэфф.  $r_{61}$  и  $r_{41}$ . Коэфф. эффективности управления максимален, если электр. поле и свет направлены по оптической оси, т. е. при продольном эффекте. В этом случае  $k = n_0^3 r_{61}$ , где  $n_0$  — коэфф. преломления исходного кристалла для обыкновенного



луча. При низких т-рах Э. м. группы дигидрофосфата калия — сегнетоэлектрики или антисегнетоэлектрики. Замена в них водорода дейтерием приводит к повышению т-ры Кюри, к-рая максимальна у дейтерированного дигидрофосфата аммония. При комнатной т-ре наибольшим значением  $r_{63}^x = 37 \cdot 10^{-12}$  м/в и наименьшим управляющим напряжением  $U_{\lambda/2} = 1,95$  кВ (при  $\lambda = 0,54$  мкм) обладает дейтерированный дигидроарсенат цезия. С понижением т-ры ниже комнатной, т. е. при приближении к Кюри точке, электрооптические коэфф. растут, а управляющие напряжения снижаются. Все Э. м. группы дигидрофосфата калия стойки к световым потокам большой интенсивности (до  $300$  Мвт/см<sup>2</sup>), при комнатной т-ре их удельное электрическое сопротивление  $10^{10}$ — $10^{11}$  ом см, диэлектрическая прочность 25—27 кВ/см, диэлектрическая пролиае-мость 12—25. Недостатки этих Э. м. — очень низкие т-ры плавления (порядка  $100 \div 300^\circ$  С) и хорошая растворимость в воде. Значительно более высокотемпературны и стойки к окружающей среде Э. м. на основе ниобата и танталата лития (LiNbO<sub>3</sub> и LiTaO<sub>3</sub>). Вследствие высоких т-р Кюри их используют в сегнетоэлектр. фазе тригонально-пирамидальной сингонии класса 3m. При приложе-

нии электр. поля в направлении [001] и пропускании света по направлениям [100] или [010] эффективность управления описывается коэфф.

$$k = \frac{1}{2} (n_o^3 r_{13}^x - n_e^3 r_{33}^x). \text{ Если же поле}$$

приложено вдоль оси [100] или [010], а свет направлен вдоль оптической оси [001], то  $k = n_o^3 r_{22}^x$ . Управляющие напряжения у ниобата и танталата лития меньше, чем у Э. м. группы дигидрофосфата калия. С ростом т-ры величины управляющего напряжения снижаются. В отличие от ниобата лития, танталат лития оптически положительный ( $n_o < n_e$ ) и обладает меньшим двупреломлением, что удобно при использовании его в модуляторах излучения. При облучении потоками света с длиной волны менее  $0,63$  мкм и плотностью потока мощности более  $1$  Мвт/см<sup>2</sup> в таких материалах возникают оптические неоднородности. Перспективными Э. м. являются кристаллы танталата-ниобата калия (KTa<sub>x</sub>Nb<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub>, где  $x$  близок к 0,5). Т-ра Кюри этих кристаллов ( $\sim 10 \div 80^\circ$  С) зависит от состава и повышается с увеличением  $x$ . Их электрооптический эффект квадратичен, материалы можно экс-

Свойства электрооптических материалов

Материал	Область пропускания, мкм	Управляющее напряжение, кВ	К эфф. преломления $\frac{n_o}{n_e}$	Электрооптический коэффициент, $10^{-12}$ м/в	Коэффициент эффективности управления, $10^{-12}$ м/в	Температура Кюри, °С
Дигидрофосфат калия	0,2—2,4	9,25	$\frac{1,507}{1,467}$	$r_{63}^x = 10$	34,6	—151
Дейтерированный дигидрофосфат калия	0,2—2,4	3,9	$\frac{1,502}{1,466}$	$r_{63}^x = 26$	89,2	—51
Дигидрофосфат аммония	0,2—1,6	11,2	$\frac{1,522}{1,474}$	$r_{63}^x = 8$	28,5	—125
Ниобат лития	0,3—5,5	3	$\frac{2,291}{2,201}$	$0,9 r_{33}^x - r_{13}^x = 17,6$	106	1200
Танталат лития	0,3—5,5	2,83	$\frac{2,177}{2,182}$	$1,007 r_{33}^x - r_{13}^x = 22$	112	630
Бариевостронциево-ниобическая бронза	0,45—6,0	0,037	$\frac{2,310}{2,297}$	$r_{33}^x = 1340$ $r_{13}^x = -67$	1400	75

Примечание: Оптические свойства приведены для температуры  $20^\circ$  С и длины волны  $0,6328$  мкм.

плуатировать в высокочастотных электр. полях с частотой до сотен мегагерц. Измерениями на длине волны 0,6328 мкм получены значения электрооптических постоянных для квадратичного эффекта:  $R_{11}^* = 1,67 \cdot 10^{-21}$  м<sup>2</sup>/е<sup>3</sup>,  $R_{12}^* = 0,47 \cdot 10^{-21}$  м<sup>2</sup>/е<sup>2</sup> и  $R_{44}^* = 1,81 \cdot 10^{-21}$  м<sup>2</sup>/е<sup>3</sup>. Такие параметры позволяют осуществлять 100%-ную модуляцию света на кубическом образце с ребром 0,4 мм при постоянном смещении 330 в и при переменном напряжении с амплитудой 16 в. Отношениями неивытудой управляющие напряжения у окисных сегнетоэлектр. с размытыми фазовыми переходами типа  $PbM_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ , где М — циркон или магний: при комнатной т-ре и длине волны 0,624 мкм у образца единичных размеров  $U_{\lambda/2} = 1,3 \div 1,6$  кВ, а  $k = \frac{1}{2} (R_{11}^x - R_{12}^x) n_3^0 = (2,2 \div 3) 10^{-15}$  м<sup>2</sup>/е<sup>3</sup>.

Технология получения таких монокристаллов с высоким оптическим качеством значительно проще, чем кристаллов танталата-ниобата калия. Классический сегнетоэлектрик — титанат бария ( $BaTiO_3$ ) — в сегнетоэлектр. области ниже точки Кюри (120° С) и в параэлектр. области при более высокой т-ре имеет значительный электрооптический эффект. При прохождении света вдоль оси z, в направлении к-рой приложено и электр. поле, в тетрагональной сегнетоэлектр. модификации  $BaTiO_3$  описывается коэфф. эффективности управления  $k = \frac{1}{2} (n_{33}^3 r_{33}^x - n_{13}^3 r_{13}^x)$  или действующим электрооптическим

$$\text{коэфф. } r_c = r_{33}^x - \frac{n_{13}^3}{n_3^3} r_{13}^x \approx 100 \cdot 10^{-12}$$

м/в. К Э. м. относятся и др. сегнетоэлектрики с кристаллической решеткой типа перовскита: титанат стронция, титанат свинца, танталат калия. Электрооптический эффект обнаружен в нек-рых сегнетоэлектриках со структурой вольфрамовой бронзы, в частности в ниобатах типа  $A_xB_yNb_{10}O_{30}$  (А и В — атомы метал-

лов первой или второй группы периодической системы элементов). В Э. м. с такой кристаллической структурой при интенсивном коротковолновом облучении, в отличие от материалов типа ниобата и танталата лития, оптические неоднородности не возникают. К бескислородным Э. м. относятся кристаллы типа сфалерита: сульфид, селенид и теллурид цинка, теллурид кадмия, хлорид и бромид меди, арсенид и фосфид галлия. У них высокие коэфф. преломления (2,4 ÷ 3,7), вследствие чего коэфф. эффективности управления, равный  $n_0^3 r_{41}^x$ , несмотря на малую величину  $r_{41}$ , довольно велик. Эти Э. м. пригодны для использования в инфракрасной области спектра, где они обладают большой прозрачностью. Своеобразный электрооптический эффект наблюдается в полупроводниковых диодах на основе арсенида или фосфида галлия при распространении света вдоль смещенного в запирающем направлении  $n-p$ -перехода. Вследствие большой напряженности поля в зазорном слое достигается значительное двупреломление. Особое значение как Э. м. приобретает прозрачная сегнетоэлектр. керамика. Стоимость ее не более чем в три — пять раз превышает стоимость обычной конденсаторной и пьезокерамики, но значительно ниже, чем стоимость всех Э. м. в монокристаллическом состоянии. К осн. материалам для создания керамических Э. м. относятся цирконаты-титанаты или гафнаты-титанаты свинца с добавкой лаптана. При т-ре 20° С их диэлектр. проницаемость 3000—4000, удельное электропроводителение  $10^{13}$  ом·см (при плотности до 99,9% от теоретической), действующие электрооптические коэфф. порядка  $(100 \div 200) 10^{-12}$  м/в, управляющее напряжение 3 ÷ 10 кВ. В мелкокристаллических керамических Э. м. с размером зерна до 2 мкм используют в основном электроуправляемое двупреломление, в крупнозернистых материалах этого типа находят применение и эффект электроуправляемого светорассеяния. Осн. способом получения прозрачных керамических Э. м. является горячее прессование очень мелких порошков, синтезированных методом соосаждения. Монокристаллическое

Э. м. получают различными методами. Водорастворимые монокристаллы группы дигидрофосфата калия вырабатывают из водных растворов при снижении т-ры. Тугоплавкие кристаллы титаната бария, ниобата и танталата лития и др. получают из раствора в расплаве флюсов, из расплава по Чохральскому и т. п. Э. м. применяют для модуляции света при передаче и записи информации, в лазерной технике для управления добротностью резонаторов с целью получения сверхмощных импульсов света и для перестройки частоты, в электрооптических затворах для скоростной киносъемки, в светолокационных дальномерах, для измерения напряжения, в светозащитных очках для защиты глаз от интенсивных световых вспышек, для отклонения световых пучков, в голографии, оптоэлектронике, в цифровых индикаторах и др.

Лит.: Сонин А. С., Василевская А. С. Электрооптические кристаллы. М., 1971; Электрооптическая сегнето-керамика. Рига, 1975. А. В. Зырин.

**ЭЛЕКТРООТЖИГ** — отжиг металлов (сплавов) с помощью скоростного нагрева электрическим током; разновидность скоростного отжига.

**ЭЛЕКТРООТПУСК** — отпуск металлов (сплавов) с помощью скоростного нагрева электрическим током; разновидность скоростного отпуска.

**ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ** — свойство материала проводить электрический ток под действием неизменяющегося во времени электрического поля. Мерой Э. является удельная объемная Э. ( $\sigma$ ), равная отношению плотности тока проводимости к напряженности электр. поля. В зависимости от величины удельной объемной Э. при комнатной т-ре различают электропроводные материалы ( $\sigma = 10^1 - 10^3 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ), полупроводниковые материалы ( $\sigma = 10^{-10} - 10^1 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ) и электроизоляционные материалы ( $\sigma < 10^{-10} \text{ ом}^{-1} \times \text{см}^{-1}$ ). Э. равна произведению заряда носителей тока на их концентрацию и подвижность. По виду носителей тока различают материалы с электронной и ионной электропроводностью. Для проводников и полупроводников характерна электронная электропроводность различных видов, ионная составляющая в них

преенебрежимо мала. В диэлектриках наблюдается ионная, электронная и смешанная электропроводность. Так, Э. электротехнического фарфора имеет катионный характер в широком диапазоне т-р (до  $1000^\circ \text{C}$ ), Э. стеатитов — электронно-ионный, а Э. высокоглиноземистых керамических материалов с малым содержанием примесей обусловлена преим. электронами. Характер Э. может изменяться под воздействием внешней среды. Так, понижрующие излучения обуславливают увеличение в диэлектриках электронной электропроводности. Отличие в характере электронной Э. в проводниках, полупроводниках и диэлектриках заключается в ширине запрещенной зоны. В проводниках этой зоны нет, валентная зона перекрывается зоной проводимости, концентрация носителей тока при этом практически постоянна и изменения Э. определяются изменениями подвижности носителей заряда. С повышением т-ры подвижность электронов в проводниках, а следовательно, и Э. убывают. В полупроводниках ширина запрещенной зоны, разделяющей зону Э. и валентную зону, иногда достигает 3 эв, а в диэлектриках она еще больше. Концентрация носителей тока в полупроводниках и диэлектриках, как правило, растет с повышением т-ры, вследствие чего и повышается электропроводность. Измеряют Э. теми же методами (напр., вольтметра—амперметра), что и электрическое сопротивление.

Лит.: Сканини Г. И. Физика диэлектриков (Область слабых полей). М.—Л., 1948; Шалимова К. В. Физика полупроводников. М., 1971; Тареев В. М. Физика диэлектрических материалов. М., 1973. Н. С. Костюков.

**ЭЛЕКТРОПРОВОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ**, проводники — материалы с малым (менее  $10^1 \text{ ом} \cdot \text{см}$ ) удельным электрическим сопротивлением. Различают Э. м. жидкие и твердые (при соответствующих условиях они могут быть газообразными). К жидким Э. м. относятся ртуть (при т-ре  $20^\circ \text{C}$ ), расплавленные металлы при т-ре выше т-ры их плавления и электролиты (в основном водные растворы к-т, щелочей и солей). Из ртути готовят, напр., жидкие катоды в

ртутных выпрямителях, ртутных лампах и газоразрядных приборах, ртутные контакты в реле, расплавленные металлы используют в электрогидродинамических генераторах, электролиты — для осуществления электролитических процессов. Твердые Э. м. (металлы и их сплавы) подразделяют на материалы с высокой электропроводностью (табл. 1) и материалы с высоким электрическим сопротивлением (табл. 2). Наиболее распространенными материалами с высокой электропроводностью являются медь, алюминий и железо. Медь хорошо поддается мех. обработке, легко паяется и сваривается. Электропроводность ее существенно зависит от примесей, поэтому в качестве Э. м. используют только электролитическую медь марки М1, содержащую не менее 99,9% Cu. Вместо чистой меди иногда применяют бронзы — сплавы меди с оловом и др. металлами. Мех. св-ва бронз выше, чем чистой меди. Сплав меди с цинком — латунь — отличается высоким относительным удлинением, что позволяет подвергать его штампованию, глубокой вытяжке и т. д. Медь и ее сплавы применяют для изготовления электр. проводов, кабелей, волноводов, анодов, токопроводящих пружи и др. изделий (см. также *Бронзы, Латунь, Медь сплавы, Медь*). Алюминий характеризуется высокой теплопроводностью, коррозионной стойкостью и малой плотностью. Как Э. м. используют алюминий, содержащий не более 0,5% примесей. Из алюминия изготавливают фольгу (толщиной до 6—7 мм), изделия для электротехнической промышленности. Кроме того, используют *алюминия сплавы*, отличающиеся большей мех. прочностью, чем алюминий. В качестве Э. м. применяют мягкую сталь, содержащую 0,10—0,15% C, с пределом прочности на растяжение 70—75 кгс/мм<sup>2</sup>, относительным удлинением на разрыв 5—8% и уд. электропроводностью в шесть-семь раз меньшей, чем у меди. Иногда, напр. для линейной связи, применяют проводниковый *биметаллический материал* — сталь, покрытую слоем меди (до 50%) или алюминия. Биме-

таллическую проволоку выпускают диаметром от 1 до 4 мм. Высокой электропроводностью отличаются также Э. м., как свинец, вольфрам, платина и серебро. Свинец и его сплавы используют для изготовления оболочек, защищающих изоляцию кабелей от проникновения влаги, плавких предохранителей, пластин свинцовых аккумуляторов, фольги и т. д. В кабельной промышленности применяют свинец марок С-2 и С-3 (см. *Свинец, Свинца сплавы*). Среди Э. м. вольфрам характеризуется самой высокой т-рой плавления и большой мех. прочностью. Из него изготавливают нити ламп накаливания, а также электроды, подогреватели, пружины и крючки электронных ламп и рентгеновских трубок и т. п. Вольфрам применяют также для изготовления контактов. Для контактов с большим значением мощности используют спеченные (металлокерамические) материалы, которые получают, пропитывая (для увеличения электропроводности) пористую основу из спеченного вольфрама расплавленным серебром или медью. Платину применяют для изготовления терморезисторов, эксплуатируемых до т-ры 1600°С (в паре со сплавом платина — родий). Особо тонкие нити из платины (диа-

Т а б л и ц а 1. Свойства твердых электропроводных материалов (металлов) с высокой электропроводностью

Металл	D, г/см <sup>3</sup>	t <sub>пл</sub> , °C	$\alpha \cdot 10^6$ , град <sup>-1</sup>	$\rho$ , ом·мм <sup>2</sup> /м	$\alpha_c$ , град <sup>-1</sup>
Медь	8,94	1083	16,7	0,0163	0,0043
Алюминий	2,7	660	23	0,026	0,0042
Железо	7,9	1536	11,7	0,097	0,006
Свинец	11,3	327,4	27,56	0,21	0,0037
Вольфрам	19,3	3395	4,93	0,055	0,0046
Платина	21,45	1769	9,1	0,105	0,0039
Серебро	10,5	960,8	19,51	0,0147	0,004
Никель	8,9	1453	13	0,068	0,0065
Золото	19,3	1063	14,2	0,0022	0,0038
Молибден	10,2	2820	5,1	0,052	0,0046
Олово	7,3	231,9	22,4	0,12	0,0044
Цинк	7,1	419,5	30	0,059	0,004
Индий	7,3	156,6	24,8	0,09	0,0047
Тантал	16,6	2996	6,5	0,135	0,038

метром около 0,001 мм) используют для подвесок подвижных систем в электрометрах и др. Реже применяют сплавы платины с иридием, характеризующиеся высокой *кислотостойкостью, твердостью, износостойкостью* и допускающие большую частоту включений. Как Э. м., используемый при небольшом токе, применяют серебро, отличающееся самым низким удельным электросопротивлением. Из него изготавливают гл. обр. контакты. Внутренние поверхности волноводов покрывают серебром для получения слоя с высокой электропроводностью. Кроме того, как Э. м. с высокой электропроводностью применяют никель, золото, молибден, олово, цинк, индий, тантал и др. Среди материалов с высоким электросопротивлением в электровакуумной технике используют *платинит, инвар и ковар*. Получили распространение сплавы на медной, хромоникелевой и хромоалюминиевой основах. Из медных сплавов применяют марганцин и константан, отличающиеся малым температурным коэфф. электросопротивления и невысокой коррозионной стойкостью. Применяют их

для изготовления реостатов, сопротивлений, пром. и бытовых электронагревательных приборов и др. (см. также *Константан, Марганцин*). Хромоникелевые и хромоалюминиевые сплавы отличаются высокой *жаростойкостью*, что обуславливает их применение для изготовления электронагревателей. В качестве Э. м. для изготовления непроволочных линейных сопротивлений используют природный *графит*, сажу, пироэлектрический углерод, бороуглеродистые пленки, высокоомп. сплавы металлов. Лит.: Богородицкий Н. П., Пасынков В. В., Тареев В. М. *Электротехнические материалы*. Л., 1969; Андреев Н. Х., Малахов А. П., Фурфав Л. С. *Новые материалы в технике*. М., 1968. Т. В. Андреева.

**ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩЕЕ СТЕКЛО** — то же, что и *полупроводниковое стекло*.

**ЭЛЕКТРОСОПРТИВЛЕНИЯ МЕТОД ДЕФЕКТΟΣКОПИИ** — метод *дефектоскопии*, основанный на зависимости *электрического сопротивления* материала от наличия в нем де-

**Т а б л и ц а 2.** Химический состав и свойства твердых электропроводных материалов (сплавов) с высоким электросопротивлением

Сплав	Содержание элементов, %					
	Cu	Mn	Ni	Cr	Al	Fe
Марганцин	86	12	2	—	—	—
Константан	60	—	40	—	—	—
X15H60	—	1,5	55—61	15	18	Остальное
X20H80	—	1,5	75—78	20	23	»
X13Ю4	—	0,7	0,6	12—15	3,5—5,5	»
X25Ю5	—	0,6	0,6	23—27	4,5—6,5	»

Продолжение табл.

Сплав	$D, \text{ г/см}^3$	$\rho, \text{ ом} \cdot \text{мм}^2/\text{м}$	$\alpha_p, \text{ град}^{-1}$	$t_p, ^\circ\text{C}$	$\sigma_B, \text{ кгс/мм}^2$	$\delta, \%$
Марганцин	8,4	0,42—0,48	$(5-30)10^{-6}$	100—200	45—60	15—30
Константан	8,9	0,48—0,52	$(5-25)10^{-6}$	450—500	40—50	20—40
X15H60	8,2—8,3	1,0—1,2	$(1-2)10^{-4}$	1000	65—70	25—30
X20H80	8,4—8,5	1,0—1,1	$(1-2)10^{-4}$	1100	65—70	25—30
X13Ю4	7,1—7,5	1,2—1,35	$(1-1,2)10^{-4}$	850	70	20
X25Ю5	6,9—7,3	1,3—1,5	$3,5 \cdot 10^{-5}$	1200	80	10—15

фектов. Электр. сопротивление, измеренное вблизи дефекта, отличается от электр. сопротивления бездефектного материала, что позволяет судить о внутреннем состоянии изделия. Стандартом для сравнения служит заводом доброкачественное изделие. Различают методы дефектоскопии, основанные на измерении электр. сопротивления и на измерении разности потенциалов. Электр. сопротивление определяют с помощью мостовой или двудвонной мостовой схемы спец. электродами. Измерения с помощью мостовой схемы достаточно надежны, если измеряемое электр. сопротивление достигает 0,1 ом и более. Если электр. сопротивление 0,01 ом и менее, используют двудвонную мостовую схему. Измеряя разность потенциалов вдоль поверхности массивных изделий (роторов, турбогенераторов, кулачковых валов, стержней, труб), судят о степени их однородности и доброкачественности. Э. м. д. применяют для контроля сварных швов (ослаблений и несплавления), для выявления трещин, невидимых невооруженным глазом. Его используют также для выявления расслоений в прокатанном листовом металле и в биметаллических пластинках, дефектов в отливках, низкокачественных снаев, растрескивания эмалевых покрытий. Кроме того, Э. м. д. применим для идентификации изделий, измерения толщин пленок, контроля хим. состава и определения степени термической обработки металлических изделий. Метод распространен в машиностроительной и электротехнической пром-сти.

Лит.: Денель А. К. Дефектоскопия металлов. М., 1972. В. А. Рафаиловский.

**ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКАЯ ДЕФЕКТОСКОПИЯ** — дефектоскопия, основанная на способности некоторых порошков удерживать статический электрический заряд, взаимодействуя с дефектами изделия. Иногда Э. д. наз. порошковой дефектоскопией. Применяется со второй половины 40-х гг. 20 в. Различают Э. д. изделий из электроизоляционных материалов и электроизоляционных слоев на металлических изделиях. Если контролю подвергают изделия из электро-

изоляционных материалов, их поверхность смачивают проникающей жидкостью — водным раствором высокоактивных смачивающих веществ, создающих ионы разных знаков. Для приготовления таких жидкостей, быстро проникающих в дефекты, используют смачивающие вещества марок СВ-1019 и СВ-1017 (концентрация раствора 0,5—0,6%), а также некоторые стиральные порошки (концентрация раствора 0,5—1,6%). После смачивания избыток жидкости удаляют с поверхности изделия и опыляют ее спец. порошками, к-рые в результате трения об эбонитовый наконечник распылителя электризуются. Эти порошки негорючи, негигроскопичны, безвредны в эксплуатации и создают контрастное изображение на изделиях различного цвета. Такими порошками служат углекислый кальций марки ИДА и ксерографическая пудра, несущие положительные заряды с максимальным потенциалом соответственно 3400 и 4500 в, а также чистая двуокись титана, эмульсионный полистирол и медицинский тальк (макс. потенциалы соответственно 250, 2350 и 3550 в). Поскольку потенциал зарядов порошка по отношению к земле может достигать нескольких тысяч вольт, распылитель заземляют. После опыления поверхности дефекты обнаруживаются, так как положительно заряженные частицы порошка взаимодействуют с отрицательными ионами проникающей жидкости, оставшейся внутри дефекта. Если контролируют внутреннюю поверхность изделий (напр., труб), ее смачивают проникающей жидкостью, а внешнюю поверхность опыляют заряженным порошком, к-рый и создает изображение дефектов. На относительно тонком диэлектрике (напр., оконном стекле) невидимые дефекты обнаруживают и без смачивания проникающими жидкостями: металлическая фольга, порошок или электропроводящая жидкость, помещенные против дефектов, создают электростатическое поле, необходимое для их выявления. Если контролю подвергают электроизоляционные слои на металлических изделиях, положительно наэлектризованный порошок, напыленный на покрытие, вызывает его поляризацию. В месте дефекта

возникает электростатическое поле, неоднородное вследствие различной диэлектрической проницаемости бездефектного участка и участка с дефектом, а на металлической основе под дефектом скапливаются электроны, к-рые взаимодействуют с заряженными частичками порошка, удерживая их в зоне дефекта. Перед осуществлением контроля с поверхности изделий удаляют влагу, поскольку она в результате поляризации может вызвать экранирование скрытых дефектов. Чувствительность Э. д. зависит от материала изделия. Так, при контроле *керамических материалов* она сравнима с чувствительностью *капиллярной дефектоскопии*, а при исследовании *фарфора*, *стекла*, *эмалевых покрытий* (см. *Эмали*) — несколько выше. Иногда Э. д. позволяет обнаруживать невидимые трещины шириной менее 1 мкм. Э. д. применяют для выявления поверхностных трещин, а также для контроля спаев стекла с металлом и обнаружения неоднородности распределения компонентов в различных композиционных материалах.

Лит.: Денель А.К. Дефектоскопия металлов. М., 1972; Неразрушающие испытания (Справочник), кн. 2. Пер. с англ. М.—Л., 1965.

А. Ф. Богданова, С. А. Божко.

**ЭЛЕКТРОТЕРМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА** металлов — обработка, при которой металл нагревают теплом, выделяющимся в результате протекания электрического тока или воздействия быстро меняющегося магнитного поля. Для Э. о. используют *индукционный нагрев*, непосредственный или контактный электр. нагрев, а также нагрев в электролите. Скорость нагрева при Э. о. очень высокая. Так, если электр. ток пропускают через цилиндрический образец диаметром 10 мм, скорость нагрева достигает 1000 град/сек; продолжительность нагрева токами высокой частоты и нагрева в электролитах 5 ÷ 10 сек. Для Э. о. железуглеродистых сплавов характерна высокая скорость образования *аустенита*, что связано с быстрым нагревом, подавляющим процессы возврата и рекристаллизации, вследствие чего создаются благоприятные условия для фазовых превращений. Если исходная структура грубая, а скорость нагрева высокая, образование

аустенита и переход избыточной фазы в раствор начинаются значительно выше равновесных критических точек, что требует повышения т-ры нагрева. В отличие от нагрева в печах при Э. о. сохраняется мелкозернистость структуры, повышается ударная вязкость, резко уменьшаются окисление и обезуглероживание металла. Чаще всего для Э. о. применяют индукционный нагрев вихревыми токами, возникающими в результате воздействия быстро меняющегося магн. поля. Непосредственный электр. нагрев осуществляют джоулевым теплом, выделяющимся при протекании электр. тока. Его применяют для обработки проволоки, ленты, прутков, труб и др. проката с одинаковым сечением по длине. Если сечение изделия неодинаково, равномерного нагрева добиваются подведением электр. тока к различным участкам изделия от отдельных трансформаторов. При контактном электр. нагреве по изделию перемещают электрод роликовой формы, к к-рому подводят переменный электр. ток промышленной частоты (50 гц) большой величины и низкого напряжения (2—6 в). Другой полюс электр. тока соединен с изделием. В местах соприкосновения электрода с поверхностью изделия плотность тока высока, что обуславливает выделение большого количества тепла. По мере удаления от поверхности плотность тока уменьшается, обуславливая поверхностный нагрев, а при последующем охлаждении — поверхностную закалку изделия на глубину 2—5 мм. Применение контактного электр. нагрева ограничено, что связано с низкой производительностью оборудования, с наличием участков (при ленточной закалке) с пониженной твердостью и подгоранием поверхности изделия вследствие искрения электродов. Нагрев в электролитах обусловлен выделением тепла в изделии (катоде) при пропускании постоянного тока повышенного напряжения (200—250 в). В процессе такой обработки на изделии (катоде) образуется газовая оболочка водорода с высоким электрическим сопротивлением, что вызывает выделение

большого количества тепла, разогревающего изделие. Нагрев регулируют изменением состава и концентрации электролита, напряжения и плотности тока. Преимущество нагрева в электролитах — наличие восстановительной среды. Различают нагрев в электролитах концевой, при котором нагревают сразу всю поверхность изделия; последовательный — с последовательным нагревом отдельных участков изделия; непрерывно-последовательный, при котором изделие постепенно погружают в электролит. Э. о. можно полностью механизировать и автоматизировать, вследствие чего такая обработка находит широкое применение в промышленности, особенно там, где есть дешевая гидроэлектрическая энергия.

Лит.: Соколов К. Н. Оборудование термических цехов. М.—Свердловск, 1957; Богданов В. Н., Рыскин С. Е. Применение сквозного индукционного нагрева в промышленности. М.—Л., 1965; Электротермическое оборудование. Справочник. М., 1967; Кидин И. Н. Физические основы электротермической обработки металлов и сплавов. М., 1969.

К. Н. Соколов.

**ЭЛЕКТРОТЕРМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ** — материалы, полученные с помощью термической обработки (переплава) нагреванием электрическим током. В СССР в пром. масштабах используются с 20-х гг. К Э. м. относятся легированные стали, ферросплавы, алюминия сплавы, магниевые сплавы, латуни, бронзы, фосфор, а также некоторые хим. соединения — карбиды кальция, кремния и бора, плавящиеся материалы на основе высокоокислительных окислов, электрокорунд, сероуглерод, искусственный графит и др. Кроме того, Э. м. являются синтетические алмазы и сверхтвердые материалы на основе кубического нитрида бора (эльбор, кубонит, боразон). Э. м. объединены в общую группу по способу производства, связанного с использованием мощного (до 60—100 Мвт) электротермического оборудования: дуговых, индукционных печей и печей сопротивления с рабочей т-рой 1700—3000° С, а также плазмотронов с рабочими т-рами от 3000° С до десятков и даже сотен тысяч градусов. Удельные затраты электроэнергии состав-

ляют от 2 до 20 тыс. кВт-ч на тонну материала. Высокие т-ры и сравнительно большие затраты электроэнергии при получении Э. м. необходимы, во-первых, для осуществления с достаточной скоростью окислительно-восстановительных процессов (напр., в произ-ве металлов, сплавов, фосфора, нормального электрокорунда, монокорунда, сероуглерода, а также карбидов кальция, кремния, боратно-тугоплавких соединений переходных металлов), протекающих гл. обр. в твердой фазе и расплавах, во-вторых, для перекристаллизации через расплавы (напр., для получения белого и легированного электрокорунда, плавлено-литых огнеупоров на основе окислов, в т. ч. кварцевого стекла, выращивания монокристаллов рубинов, гранатов). Электрокорунд, карбид кремния и карбид бора используют при изготовлении абразивных инструментов, полупроводников и изоляторов, огнеупоров различного назначения, износостойких и коррозионностойких деталей. Фосфор, карбид кальция и искусственный графит служат для производства фосфорных удобрений, ацетилена, электродов и т. п. Бориды, карбиды, нитриды и силициды переходных металлов применяют при изготовлении нагревателей высокотемпературных печей и деталей высокотемпературных конструкций, режущего и абразивного инструмента, коррозионностойких и износостойких деталей; плавящиеся окислы — при изготовлении огнеупоров для вакуумного производства стали, конверторов и мартеновских печей, тепло- и электроизоляторов, полупроводников, используют их также в оптике.

Лит.: Литваковский А. А. Плавящиеся литые огнеупоры. М., 1959; Понубелова А. С. [и др.]. Производство абразивных материалов. Л., 1968; Ганз С. Н., Мельник А. П., Пархоменко В. Д. Плазма в химической технологии. К., 1969; Низкотемпературная плазма в технологии неорганических веществ. Новосибирск, 1971; Ершов В. А., Данцис Я. В., Реутович Л. Н. Производство карбида кальция. Л., 1974; Электрометаллургия стали и ферросплавов. М., 1974. В. М. Гропянов.

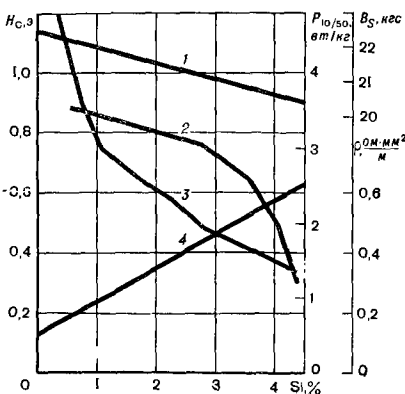
**ЭЛЕКТРОТЕХНИЧЕСКАЯ СТАЛЬ** — сталь с высокой магнитной проницаемостью. Используется с начала 20 в. Характеризуется незначительными потерями на гистерезис и вихревые токи. Содержит 0,03—



0,02% С и безкарбидная сталь без примесей. Различают Э. с. нелегированную и легированную кремнием. По степени легирования сталь подразделяют на низколегируемую (0,5—1,8% Si), среднелегируемую (1,8—2,8% Si), легированную (2,8—3,8% Si) и высоколегированную (3,8—4,8% Si). Нелегированная Э. с. представляет собой *технически чистое железо*, низко- и среднелегированные Э. с. условно называют динамными. К легированным и высоколегированным Э. с. относятся *трансформаторные стали*. Содержащийся в Э. с. кремний повышает *электрическое сопротивление*, уменьшает удельные потери энергии (на гистерезис и вихревые токи), снижает *индукцию насыщения* (рис.). Кремний в значительной степени уменьшает *пластичность*, поэтому обработка стали с  $> 4,8\%$  Si затруднительна. Значительное улучшение магнитных свойств достигается при создании кубической текстуры (см. *Текстура металлов*) и *рафинировании*. Э. с. подразделяют на горячие и холоднокатаную. Горячекатаную сталь обрабатывают при  $t$ -ре 800—1050° С, получая листы толщиной 0,50—0,10 мм. Горячекатаная трансформаторная сталь в зависимости от среды и режима *отжига* характеризуется различными магнитными свойствами. После отжи-

га в обычной среде при  $t$ -ре 880° С и содержании 4,5% Si в листах толщиной 0,35 мм удельные потери энергии  $P_{10/50}$  и  $P_{15/50}$  при намагничивании до индукции 10 и 15 кгс и частоте перемагничивания 50 гц составляют соответственно 1,05—1,35 и 2,8—3,0 вт/кг, а в листах толщиной 0,50 мм — 1,25—1,55 и 2,90—3,60 вт/кг. После отжига в вакууме при  $t$ -ре 1050° С в листах толщиной 0,35 мм удельные потери энергии равны соответственно 0,90—1,05 и 2,20—2,50 вт/кг; в листах толщиной 0,50 мм — 1,15—1,25 и 2,70—2,90 вт/кг. Магнитная индукция  $B_{25}$  (т. е. при 25 ампер-витках на 1 см) для листов толщиной 0,35 и 0,50 мм из этих сталей независимо от способа отжига составляет от 14 400 до 14 600 гс. Уменьшение в стали содержания кремния снижает электрическое сопротивление, повышает пластичность, *коэрцитивную силу*, удельные потери энергии и магнитную индукцию. Удельные потери энергии горячекатаной Э. с., содержащей 3% Si, при толщине листа 0,35 и 0,50 мм, индукции 10 и 15 кгс и частоте перемагничивания 50 гц составляют соответственно 1,40—1,60; 3,20—3,60 вт/кг и 1,80—2,00; 3,90—4,40 вт/кг. Магнитная индукция изменяется от 14 600 до 14 800 гс. При отжиге ( $t$ -ра 880—1050° С) холоднокатаной стали, содержащей менее 2,50% Si, происходит альфа → гамма-превращение, затрудняющее получение текстурованных листов. В горячекатаной нетекстурованной динамной стали (0,80—1,80% Si) магнитная индукция составляет 15 000—15 500 гс, удельные потери энергии в листах толщиной 0,50 мм при индукции 10 и 15 кгс составляют 2,40—3,30 и 5,50—7,70 вт/кг. Холоднокатаные стали, содержащие 2,8—3,2% Si, деформируют в горячем состоянии в ленты толщиной 2,5 мм, после чего прокатывают в холодном состоянии с промежуточным отжигом при  $t$ -ре 800—1000° С на ленты толщиной от 0,50 до 0,05 мм. В процессе холодной прокатки стали части кристалла взаимно смещаются по прямому, параллельным кристаллографическим плоскостям, создается преимущественная ориентация кристал-

Зависимость индукции насыщения  $B_s$  (1), коэрцитивной силы  $H_c$  (2), удельных потерь энергии  $P_{10/50}$  (3) и удельного электрического сопротивления (4) горячекатаной электротехнической стали от содержания кремния.



литов, что вызывает появление текстуры деформации. После отжига при т-ре 1100—1150° С в лентах с такой текстурой возникают преимущественно ориентированные кристаллиты (110) [001], обуславливающие анизотропию магнитных свойств. В листовой горячекатаной стали значительной преимущественной ориентации кристаллитов после отжига не возникает. Ребровая текстура (110) [001] в холоднокатаной трансформаторной стали, содержащей 3% Si, резко улучшает магнитные свойства вдоль направления прокатки. Максимальная магнитная проницаемость увеличивается от 8000 до 40 000—70 000 гс/э. Магнитная индукция  $B_{25}$  в поле напряженностью 25 а/см повышается до 18 500—19 300 гс, удельные потери энергии при намагничивании до индукции 10 и 15 кгс понижаются в листах толщиной 0,35 и 0,50 мм соответственно до 0,40—0,60; 0,90—1,36 вт/кг и до ~ 0,70—1,00; 1,50—2,10 вт/кг. В качестве Э. с. используют также низкоуглеродистую бескремнистую кипящую сталь (армко-железо) с  $\leq 0,035\%$  С,  $\leq 0,08\%$  Mn,  $\leq 0,03\%$  S,  $\leq 0,05\%$  O<sub>2</sub>,  $\leq 0,010\%$  N<sub>2</sub> (кремния — следы) или раскислен. алюминием спокойную сталь (0,17—0,20% Si, 0,10—0,20% Mn и ~ 0,005% O<sub>2</sub>). Спокойная сталь, содержащая менее 0,2% Si, отличается высокими пластичностью, магнитной проницаемостью ( $> 3500$ — $4500$  гс/э), магнитной индукцией  $B_{25}$  (15 500—16 250 гс), индукцией насыщения (21 500 гс) и коэрцитивной силой ( $< 1,25$  э), являющейся аттестационной характеристикой. Магнитные свойства Э. с. улучшают, прибегая в процессе отжига к глубокому обезуглероживанию стали. Для более глубокого обезуглероживания и достижения благоприятной крупнозернистой структуры кипящую сталь отжигают при т-ре 900—970° С. Повышенное содержание марганца в спокойной стали уменьшает вредное влияние серы, а кислород и частично азот, в отличие от кипящей стали, связаны алюминием. Нитриды алюминия, стабильные до т-ры 1200° С, ограничивают рост зерна в гамма-области и способствуют

измельчению его при альфа → гамма-превращении, поэтому для получения минимальной коэрцитивной силы спокойную сталь отжигают при т-ре ниже т-ры альфа → гамма-превращения, т. е. при т-ре 850—870° С. Э. с. выплавляют в конверторах, мартеновских и электродуговых печах с основной футеровкой, легируя кремнием в ковше. Поставляют в виде листов и лент. Динамную сталь с толщиной листа 0,5—1,0 мм используют для изготовления роторов и статоров электр. машин. Из горячей и холоднокатаной трансформаторной стали (толщина листа 0,35—0,50 мм) изготавливают сердечники силовых трансформаторов и магнитопроводов гидрогенераторов переменного тока. Трансформаторную сталь с толщиной листа 0,20—0,05 мм и менее применяют для высокочастотных трансформаторов и генераторов электрического тока. Марки и хим. состав тонколистовой стали приведены в ГОСТе 802—58, низкоуглеродистой тонколистовой стали — в ГОСТе 3836—47.

Лит.: Дубров Н. Ф., Гертман Ю. М. Влияние условий холодной прокатки и отжига на образование кубической текстуры в трансформаторной стали. «Известия АН СССР. Металлы», 1972, № 1; Detert K. Die Gefügeänderungen bei der Walz- und Glühbehandlung von Blechen aus Siliziumstahl zur Erzeugung der Goss- oder Würfeltextur. «Archiv für das Eisenhüttenwesen», 1964, № 1.

Н. Ф. Дубров.

**ЭЛЕКТРОТЕХНИЧЕСКОЕ СТЕКЛО** — стекло со специфическими свойствами, обуславливающими его использование в электротехнике. Впервые применено (1872) рус. ученым А. Н. Лодыгиным при разработке лампы накаливания. Важнейшим параметром большинства Э. с. (табл. 1, 2) является температурный коэфф. линейного расширения, определяющий возможность получения согласованных спаев с другими стеклами, металлами и керамикой (необходимо максимальное приближение средних значений их коэфф. в интервале от т-ры эксплуатации спая до т-ры пайки, т. е. до т-ры, ниже которой в стекле могут возникнуть напряжения). В зависимости от величины этого коэфф. ( $\alpha \cdot 10^7$ , град<sup>-1</sup>) Э. с. подразделяют на группы (в интервале т-р 20 ÷ 300 ° С): кварцевую (0 ÷ 10), промежуточную (10 ÷ 30), вольфрам-овую (30 ÷ 45), молибденовую

(45 ÷ 60), титановую (60 ÷ 80), платинитовую (80 ÷ 100) и железную (100 ÷ 130). Э. с. используют и для создания несогласованных спаев, в частности спаев с металлами. В них температурные коэфф. линейного расширения стекла и металла могут существенно отличаться друг от друга, причем целостность спая обуславливается малой толщиной и значительной пластичностью впаивной металлической детали. В кварцевое стекло, напр., непосредственно впаивают молибденовую фольгу. Сжатые спай стекла с металлом, также являющиеся несогласованными, используют в гермовыводах, состоящих из металлической обоймы (корпуса), стеклянного изолятора и вводов, впаиваемых в стекло. Целостность гермовыводов обеспечивается тем, что стекло в таком спае находится в состоянии сжатия, т. е. такого вида напряжения, которому оно противостоит лучше всего. Т-ра размягчения, верхняя и нижняя границы зоны отжига,

т-ра Литтлтона и т-ра стеклования являются характеристическими вязкостными точками стекла. Т-ре размягчения соответствует вязкость стекла  $\sim 10^{11}$  пз, верхней границе зоны отжига  $\sim 10^{13}$ , нижней границе зоны отжига  $\sim 10^{14,8}$ , т-ре Литтлтона  $\sim 10^{7,65}$  пз, т-ре стеклования — вязкость 13,3 пз. Эти параметры используют, выбирая режимы отжига и термообработки стекол и спаев. Термостойкость определяется в основном температурным коэфф. линейного расширения стекла, а также габаритами изделия, толщиной стенок и т. д. Так, если термостойкость стекла марки С93-2 равна 126° С, то термостойкость экрана кинескопа с диагональю 59 мм, изготовленного из этого стекла, не превышает 70° С. Для варки Э. с. используют стекловаренные печи всех типов, чаще всего газо-

Т а б л и ц а 1. Химический состав электротехнических стекол

Марка стекла	Содержание окислов, %											Прочие компоненты, %
	SiO <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	BaO	PbO	ZnO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Li <sub>2</sub> O	
С5-1 (кварцевое)	99,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,5
П-15 (пирекс)	80,5	12,9	2,2	—	—	—	—	—	3,8	0,6	—	—
13В	63,5	—	15,5	13,0	4,0	—	—	—	2,0	—	—	2,0F
С38-1 (3С-9)	68,8	26,5	1,6	—	—	—	—	—	2,5	0,6	—	—
С39-1 (№ 17)	73,0	16,5	—	—	—	—	6,0	—	3,0	1,5	—	—
С40-1 (3С-11)	74,8	18,0	1,4	—	—	—	—	—	4,2	1,6	—	—
С48-1 (3С-8)	66,5	23,0	3,0	—	—	—	—	—	3,7	3,8	—	—
С48-2	66,3	20,9	3,5	—	—	—	—	—	3,0	5,0	0,2	0,6MnO, 0,5CoO
С48-3	54,0	—	18,5	13,5	—	8,0	—	6,0	—	—	—	—
С49-1 (3С-5Na)	67,5	20,3	3,5	—	—	—	—	—	8,7	—	—	—
С52-1 (С49-2)	68,7	19,0	3,0	—	—	—	—	—	4,4	4,4	—	—
С72-4	63,0	4,5	1,5	7,0	—	12,0	—	—	2,0	5,0	1,0	4,0MnO
С89-1 (№ 2)	71,9	—	—	5,5	3,5	2,0	—	—	16,1	1,0	—	—
С89-6	69,5	2,0	—	5,5	3,5	2,0	—	—	11,0	6,5	—	—
С90-1 (БД-1)	69,5	—	—	5,5	3,5	5,0	—	—	12,5	4,0	—	—
С93-1 (С87-1)	55,0	—	2,0	—	—	—	30,0	—	3,8	9,2	—	—
С93-2 (С88-1)	67,5	—	5,0	—	—	12,0	—	—	7,0	7,0	0,6	0,9F
С94-1 (С90-3)	59,8	—	3,6	5,5	2,5	2,3	10,5	—	5,5	2,0	0,5	0,8F
С95-2 (С89-2)	68,5	2,8	4,0	7,0	—	—	—	—	10,0	7,7	—	—
С95-3	64,3	—	3,2	2,0	—	3,0	—	—	7,8	8,0	—	0,4TiO <sub>2</sub> , 10,0SrO, 0,4Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 0,9F
С120-1	45,0	—	—	—	—	15,0	23,0	—	5,0	11,0	1,0	—

электр. печи непрерывного действия. Изделия из Э. с. вырабатывают прессованием (папр., экраны и конусы электроиолучевых трубок, изоляторы, таблетки), центробежным формованием (конусы электроиолучевых трубок), выдуванием (колбы лампы накаливания, генераторных и приемно-усилительных лампы и т. д.), вытягиванием (трубки, штабики) или гранулированием расплава (стеклопорошок для таблеток). Для прессования используют автоматы с вакуумным или фидерным питателем, ручные прессы, для центробежного формования — автоматы и полуавтоматы. Выдувание осуществляют на колбовых выдувных автоматах или вручную, вытягивание — на машинах АТГ и Велло. Расплав гранулируют, сливая стекломассу через лоток в бак с водой. Изделия из кварцевого Э. с. получают по спец. технологии, заключающейся в наплавлении стек-

ляного блока в электр. печах, очистке его от кварцевой крупки и формировании из блока трубок различного диаметра в индукционных печах. Затем изделия подвергают различной термической и мех. обработке. Трубочное стекло режут на кольца и капилляры, из которых на карусельных станках формуют, используя огневую обработку, ножки приборов, представляющие собой стеклотетали различной конфигурации с впаянными металлическими выводами. Из трубочного стекла на спец. станках формуют также оболочки большей части приемно-усилительных и некоторых типов осветительных ламп. Для ножек полупроводниковых приборов используют, как правило, капилляры или таблетки. Капилляры получают двумя способами. Первый способ состоит в перетягивании толстостенных труб (заготовок) на спец. машинах, обеспечивающих горизонтальную подачу трубы, расклевывание одного из концов и стягивание капилляра. Второй способ заключается в

Т а б л и ц а 2. Свойства электротехнических стекол

Марка стекла	$\alpha \cdot 10^7$ (в интервале температур 20—300° С), град—1	Т <sub>к</sub> —100, °С, не менее	tg $\delta \cdot 10^4$ (при температуре 20° С)		$\epsilon$ (при температуре 20° С)		Электрическая прочность при постоянном напряжении (температура 20° С), кВ/мм
			на частоте 10 <sup>6</sup> гц	на частоте 10 <sup>10</sup> гц	на частоте 10 <sup>6</sup> гц	на частоте 10 <sup>10</sup> гц	
C5-1 (кварцевое)	5,0	600—800	1	1	3,81	3,80	260
П-15 (пирекс)	32,0	—	—	—	—	—	250
13В	50,0	—	—	—	—	—	250
C38-1 (3С-9)	37,0	340	18	35	4,8	4,2	235
C39-1 (№ 17)	39,5	350	25	45	4,9	4,69	—
C40-1 (3С-11)	40,0	290	22	53	5,1	4,70	250
C48-1 (3С-8)	48,0	300	22	65	5,4	4,90	—
C48-2	48,0	285	—	—	—	—	—
C48-3	48,0	520	15	75	6,95	—	—
C49-1 (3С-5Na)	52,0	200	67	—	5,6	—	210
C52-1 (C49-2)	52,0	285	40	95	6,0	5,5	200
C72-4	72,0	370	14	—	7,1	—	—
C89-1 (№ 2)	89,0	140	72	135	7,3	6,93	—
C89-6	96,5	240	30	—	6,9	—	230
C90-1 (БД-1)	97,0	210	34	—	7,2	—	—
C93-1 (C87-1)	93,5	325	13	62	7,2	6,8	190—200
C93-2 (C88-1)	93,0	280	20	75	6,7	6,1	160—200
C94-1 (C90-3)	94,5	325	14	—	7,5	—	—
C95-2 (C89-2)	95,0	230	40	—	7,6	—	—
C95-3	95,5	280	21	80	6,8	7,1	—
C120-1	120,0	350	—	—	—	—	—

продавливаниями через фильеру массы, состоящей из стеклопорошка, связки и красителей, с последующей резкой и обжигом при  $t$ -ре 600—800°С (см. также *Экструзия*). Таблетки, представляющие собой диски с одним или несколькими отверстиями для металлических вводов, получают или прессованием из стекломассы, или по порошковой технологии. Мпюгие изделия из Э. с. оплавляют, впаивают в них металлические выводы, соединяют их пайкой с другими стеклотеталиями. Эти операции осуществляют на спец. станках, используя газокислородное пламя или токи высокой частоты. После выработки и любой термической операции при  $t$ -ре выше верхней границы зоны отжига изделия из Э. с. подвергают отжигу, обеспечивающему снижение остаточных напряжений до безопасного уровня. Исключение составляют лишь высоковольтные изоляторы, которые, как правило, после выработки подвергают закалке. Изделия из Э. с. используют в различных электронных, светотехнических и электротехнических приборах и устройствах.

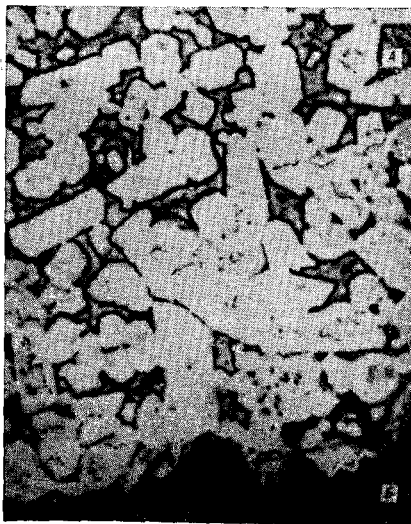
Лит.: Технология стекла. М., 1967; Веклич П. М., Ощипков Ф. П., Фролов В. К. Технология электровакуум-

ного стекла. М.—Л., 1961; Любимов М. Л. Спай металла со стеклом. М., 1968; Мазурич О. В. (и др.). Тепловое расширение стекла. Л., 1969; Бутт Л. М., Поляк В. В. Технология стекла. М., 1971; Спай стекла с металлом. Пер. с англ. М., 1951; Эспе В. Технология электровакуумных материалов, т. 1. Пер. с нем. М.—Л., 1962. В. К. Фролов.

## ЭЛЕКТРОФОРЕТИЧЕСКИЕ ПОКРЫТИЯ

— покрытия, осаждаемые на поверхность изделий в процессе электрофореза. Защищают изделия от коррозии, повышают их износостойкость, улучшают изоляционные, абразивные и др. св-ва. Сущность электрофореза заключается в том, что дисперсные частицы, несущие на поверхности электр. заряд (т. н. двойной электр. слой), перемещаются под действием напряжения электростатического поля к покрываемой поверхности, обладающей электр. зарядом противоположного знака. Частицы эти осаждают из устойчивых суспензий, в которых дисперсионной средой является жидкость с небольшой электропроводностью. В такой среде электрохим. процессы не происходят либо максимально затруднены. Чтобы создать на поверхности осаждаемых частиц электр. заряд, в дисперсионную среду вводят небольшое количество электролита, а для повышения устойчивости суспензии и улучшения схватывания покрытия с основой — поверхностно-активные вещества. Иногда в качестве дисперсионной среды используют воду. Размер осаждаемых частиц 1—20 мкм. Э. п. состоит из электропроводных материалов, полупроводниковых материалов и диэлектрических материалов. Возможно создание и комбинированных покрытий. Т-ра осаждения Э. п. близка к комнатной; продолжительность процесса составляет от нескольких секунд до нескольких минут, толщина покрытия (в зависимости от размера осаждаемых частиц и режима осаждения) от нескольких до сотен микрометров; скорость осаждения Э. п. во много раз выше скорости осаждения электролитических покрытий; осаждаемые частицы перемещаются к электроду при высоком значении градиента потенциала (сотни и тысячи в/см). Изделие, на которое наносят Э. п.,

Микроструктура отожженного (при температуре 1200°С в вакууме) электрофоретического покрытия сплава марки КХН-15 (А) на стали марки Ст.45 (Б),  $\times 500$ .



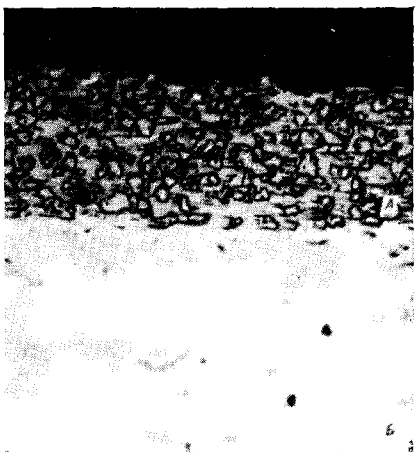
может быть катодом или анодом в зависимости от того, какой знак у заряда частиц. Противозлектродом служит, как правило, корпус ванны. Поскольку Э. п. отличаются значительной пористостью и недостаточной прочностью схватывания с поверхностью, изделия после нанесения покрытия подвергают, как правило, *отжигу* (рис. на с. 791), прессованию или пропитывают их поверхность спец. составами. При отжиге (в условиях высокой т-ры, восстановительной среды и т. д.) возможно изменение хим. состава (напр., восстановление окислов, образование новых фаз), структуры и св-в покрытий. Изоляционные, антиэмиссионные и эмиссионные электрофоретические покрытия на основе окислов, карбонатов, бескислородных тугоплавких соединений и тугоплавких сплавов наносят на детали электротехнич. и радиотехнических устройств; твердые и износостойкие покрытия из твердых сплавов и керамико-металлических материалов используют в инструментальной промышленности; антифрикционные и износостойкие покрытия наносят на детали узлов трения в машинах и приборах. Технико-экономическая эффективность применения Э. п. определяется высокой производительностью метода, возможностью его автоматизации, значительной универсальностью составов покрытий.

Лит.: Апининская Л. М., Фурман В. В. Электрофоретический метод получения покрытий. «Порошковая металлургия», 1973, № 2; Самсонов Г. В., Эпик А. П. Тугоплавкие покрытия. М., 1973. А. П. Эпик.

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ КОМБИНИРОВАННЫЕ ПОКРЫТИЯ** — покрытия, создаваемые одновременным осаждением на поверхность изделий металла (сплава) и дисперсных частиц, находящихся во взвешенном состоянии в электролите. Осаждаемые частицы, равномерно распределяясь в объеме покрытия (рис.), повышают его *твердость, износостойкость, жаростойкость, абразивные, антифрикционные и др. св-ва*. Э. к. п. осаждают преим. из суспензий, содержащих взвешенные в электролите частицы соосаждаемого вещества, ре-

же — из эмульсий, образующихся при введении в электролиты гидрофобных жидкостей, или из пенообразных сред. Количество частиц в электролите обычно не более 10%, их размеры от сотых долей до десятков микрометров. Иногда Э. к. п. содержат частицы волокнистой формы, что несколько улучшает прежде всего мех. св-ва покрытий. Основным слоем Э. к. п. служат любые металлы (сплавы), осаждаемые хим. или гальваническим способом. В электролит чаще всего вводят частицы бора, углерода (*алмаза или графита*), кремния, сурьмы, окислов, бескислородных тугоплавких соединений — *карбидов, боридов, нитридов, сульфидов* и др., а также порошки чистых металлов и сплавов. Частицы алмаза, корунда, карборунда, карбидов и боридов повышают твердость, износостойкость, придают абразивные св-ва; твердые смазки (нитрид бора, графит, дисульфид молибдена) улучшают антифрикционные св-ва; окислы и силициды повышают жаростойкость. В процессе осаждения Э. к. п. суспензии механически перемешивают. Составы и режимы осаждения электролитов аналогичны составам и режимам, применяемым для осаждения «чистых» электрохим. или хим. покрытий соответствующего состава. Св-ва Э. к. п. зависят от состава суспензии, режима осаждения и после-

Микроструктура электрохимического комбинированного покрытия никель — карбид титана (А) на стали марки Ст. 45 (Б), X 160.



дующей термической обработке. Отжиг снимает или уменьшает напряжения в покрытиях, повышает прочность их сцепления с основой, увеличивает связь дисперсных частиц с основой покрытия. Особенно эффективен отжиг, сопровождающийся активным диффузионным или хим. взаимодействием дисперсных частиц с основным металлом. Так, при отжиге Э. к. п. на основе никеля, железа, кобальта и их сплавов с частицами аморфного бора образуются твердые боридные фазы соответствующих металлов, равномерно распределенные по объему покрытия, что придает ему новые св-ва. Кроме того, возможно получение Э. к. п. с изменяющимся по толщине составом, а следовательно, и с различными св-вами. Чаще всего используют Э. к. п. на основе меди, серебра, золота, железа, кобальта, никеля, хрома и легкоплавких металлов. К нанесению таких покрытий прибегают в тех случаях, когда нужно изменить св-ва «чистых» электрохим. покрытий: для повышения срока службы деталей машин, приборов, инструментов и др. изделий, в том числе электр. контактов, пресс-форм для пластмасс, стекла и керамики, деталей узлов трения, режущего инструмента и изделий, эксплуатируемых при высоких  $t$ -рах и в агрессивных средах. Метод осаждения Э. к. п. может быть также использован для получения изделий из композиционных материалов с последующим удалением матрицы-оправки.

Лит.: Сайфуллин Р. С. Комбинированные электрохимические покрытия и материалы. М., 1972. А. П. Эпик.

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА** — методы качественного и количественного анализа, основанные на электрохимических явлениях в исследуемой среде или на границах соприкасающихся фаз. К электрохимическим относятся электрогравиметрический (электровесовой) и полярографический анализы, а также анализы с использованием потенциометрического, хронопотенциометрического, кондуктометрического и кулонометрического титрования. В процессе электрогравиметрического анализа определяемый хим. элемент выделяют на катоде электролитической ванны, после чего катод взвешивают, устанавливая количество

осажденного вещества. Метод применяется для определения некоторых цветных металлов и осн. компонентов металлических сплавов. Отличается большой точностью. Недостаток его — значительная продолжительность полного осаждения (см. также *Электрогравиметрический анализ*). При полярографическом анализе ионов металлов в раствор обычно погружают анод с пост. потенциалом и большой поверхностью и катод с малой поверхностью (им служит чаще всего капля ртути, вытекающая из капилляра). С увеличением напряжения начинается окисление или восстановление ионов металла, ток растет и затем достигает предельного значения, зависящего от концентрации определяемых ионов. По величине предельного эл. тока и рассчитывают эту концентрацию (см. также *Полярографический анализ*). В процессе анализа с использованием потенциометрического титрования конечную точку титрования устанавливают по резкому изменению потенциала специально подобранного индикаторного электрода, погруженного в анализируемый раствор. Метод позволяет автоматизировать титрование. Разновидностью потенциометрического является темнопотенциометрическое титрование, когда о содержании вещества судят по времени, израсходованному на потенциометрич. титрование анализируемого образца при пост. скорости прибавления реагента (титранта). С помощью потенциометрического титрования исследуют окрашенные и мутные растворы, некоторые близкие по св-вам компоненты. Потенциометрическое титрование применяют в реакциях нейтрализации, окисления-восстановления, осаждения и комплексообразования. В процессе анализа с использованием хронопотенциометрического титрования используют большой концентрационно поляризованный электрод (платиновый или ртутный) в паре с соответствующим электродом сравнения. Через электроды пропускают пост. величины ток и следят за временем, необходимым для перехода потенциала индикаторного электрода от перво-

начального к некоторому более высокому значению. Затем вычерчивают кривую зависимости квадратного корня времени перехода от объема прибавленного реагента. Обычно конечную точку титрования находят экстраполяцией участков кривой титрования в области изменения ее наклона. В процессе анализа с использованием кондуктометрического титрования конечную точку титрования определяют по перегибу на кривой зависимости *электропроводности* от количества прибавленного титрованного рабочего раствора. Разновидность кондуктометрического — темпokonдуктометрическое титрование, когда о содержании вещества судят по времени, израсходованному на кондуктометрич. титрование анализируемого образца при пост. скорости истечения реагента. Применение кондуктометрического титрования ограничено тем, что электропроводность зависит от концентрации не только определяемого вещества, но и всех веществ, содержащихся в последующем растворе. К кондуктометрическому относится и высокочастотное титрование (осциллометрия) — титрование с применением тока высокой частоты, что позволяет пользоваться системой без погружаемых в раствор электродов (бесконтактная кондуктометрия). По этому методу исследуемый раствор помещают в высокочастотное электромагнитное поле катушки индуктивности измерительного прибора и титруют рабочим раствором реагента; электроды располагают вне раствора (непосредственно у стенок титрационной ячейки), подавая на них перем. ток высокой частоты (до нескольких тысяч мегагерц). Раствор не имеет гальванического контакта ни с электродами, ни с катушками индуктивности. В процессе высокочастотного титрования можно измерять электропроводность, *диэлектрическую проницаемость* и *магнитную проницаемость*. Высокочастотное титрование, при котором измеряют диэлектрическую проницаемость раствора, наз. диэлектрометрическим (диэлектрометрическим) титрованием. Высокочастотное титрование применяется для оп-

ределения к-т, оснований, смесей к-т и смесей оснований в неводных растворах. Анализ с использованием кулонометрического титрования основан на измерении количества электричества, затрачиваемого на реакцию с определяемым компонентом, к-рый прямо или косвенно участвует в электродном процессе. Титрование происходит без бюреток и титрованных рабочих растворов, поскольку реагент генерируется (образуется электролитически, а не прибавляется в виде стандартного раствора. О количестве исследуемого вещества судят по количеству затраченного электричества. Для определения конечной точки титрования используют потенциометрический, амперометрический, фотометрический и др. методы индикации. Анализ применяют для определения микроколичеств восстанавливающихся или окисляющихся веществ. См. также *Титриметрический анализ*.

*Лит.*: Сонгина О. А. Амперометрическое (полярометрическое) титрование. М., 1967; Бабко А. К. [и др.]. Физико-химические методы анализа. М., 1968; Зозуля А. П. Кулонометрический анализ. Л., 1968; Крешков А. П. Основы аналитической химии, кн. 2—3. М., 1970; Заринский В. А., Ермаков В. Н. Высокочастотный химический анализ. М., 1970; Лопатин В. А. Теоретические основы электрохимических методов анализа. М., 1975. В. В. Сухан.

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОКСИДирование** — то же, что и *анодирование*.

**ЭЛИНВАР** [от англ. el(asticity) — упругость и invar(iable) — неизменный] — сплав, отличающийся почти постоянными упругими свойствами при изменении температуры. Разработан (1920) во Франции на основе инварного эффекта (см. *Инвар*), обуславливающего положительный температурный коэффициент модуля упругости в сплавах никеля (29—44%) с железом. Добавление хрома (4—12%) на границе инварной области хим. состава снижает степень зависимости температурного коэфф. от содержания никеля в сплаве. В СССР изготавливают элинвар пяти марок (табл. 1, 2). Сплав марки 36НХ11 относится к деформационно-твердеющим, сплавы остальных марок — к дисперсионно-твердеющим. Необходимой величины температурного коэфф. модуля упругости добиваются *закалкой* с т-ры 910—950° С в воде, холод-



ным пластическим деформированием и последующим *отпуском* при  $t = 500-700^{\circ}\text{C}$ . Степень деформации,  $t$ -ру и продолжительность отпуска подбирают в зависимости от требуемого уровня свойств и хим. состава сплава. Полуфабрикаты из Э. выпускают в виде холоднокатаной ленты толщиной 0,02—2 мм, проволоки диаметром 0,3—7,5 мм, прутков диаметром до 20 мм, горячекатаных листов и полос толщиной до 20 мм. Э.

ют изделия из чугуна, стали, алюминия и сплавов легких металлов, подразделяют на грунтовые и покровные. Грунтовые Э. наносят на изделия первым, грунтовым слоем, к-рый хорошо сцепляется с металлом. Грунтовые Э. для изделий из железа и стали содержат *двуокись кремния* (50—60%), *окись алюминия* (2—8%), окись

Таблица 1. Химический состав элинваров

Марка сплава	Содержание элементов, %							
	Fe	Si	Mn	Ni	Cr	Ti	Al	Co
36НХ11	Основа	0,3	0,45	36,5	11	—	—	—
42НХТЮ	»	0,65	0,65	42,5	5,6	2,7	0,6	—
42НХТЮА	»	0,65	0,65	42,5	5,3	2,6	0,75	—
44НХТЮ	»	0,65	0,65	44,0	5,5	2,5	0,75	—
43НКТЮ	»	0,2	0,3	43,0	—	2,8	1,0	12,0

применяют для изготовления упругочувствительных элементов (пружин, мембран, сильфонов, anerоидных коробок), камертонов, волосковых спиралей, вибраторов и др. На Э. действуют ГОСТы 14117—69 и 14118—69 и ТУ 14—1—572—73. Лит.: Материалы в приборостроении и автоматике. Справочник. М., 1969; Препозиционные сплавы. Справочник. М., 1974; Б о з о р т Р. Ферромагнетизм. Пер. с англ. М., 1956. А. И. Захаров.

**ЭМАЛИ** (франц. *émaills*, от франксково *smelten* — плавить) — стеклообразные легкоплавкие сплавы, наносимые тонким слоем на поверхность металлических изделий. Были известны еще в Древнем Египте, затем заново открыты в Галлии, Британии и др. Во многом подобны *глазурам* и *стеклам*. Различают Э. технические и художественные (финифти). Технические Э., к-рыми покрыва-

кальция (4—10%), окись натрия (12—30%), борный ангидрид (0—30%), фтор (7—9%), окислы кобальта (1—3%) и др. Покровные Э., к-рыми покрывают грунтовой слой, подразделяют на глухие (белые, окрашенные) и прозрачные (бесцветные, окрашенные). Они содержат те же окислы, что и грунтовые, и, кроме того, *двуокись олова*, *сурьманный ангидрид* (8%), *двуокись циркония* (15%), *двуокись титана* (16—17%) и др., в связи с чем их называют соответственно оловянными, сурьманными, циркониевыми, титановыми и др. Для получения окрашенных Э. используют красители, для получения светящихся Э. — *люминофоры* (20—30%). Особым видом покровных сплавов для изделий из стали являются кислото-, щелоче- и жаростойкие эмали, не отличающиеся по хим. составу от обычных покровных. Для приготовления Э. применяют стеклообразующие и вспомогательные сырьевые материалы. В качестве стеклообразующих материалов используют кислотные окислы (*кварц*, кварцевый песок и др.), окислы щелочных и щелочно-земельных металлов (*сода*, поташ, *мел*, окись цинка, окись магния и др.), амфотерные окислы (окись алюминия), а также смеси кислотных и основных окислов (*полевой шпат*,

Таблица 2. Свойства элинваров

Марка сплава	$E$ , кгс/мм <sup>2</sup>	$\beta \cdot 10^6$ , град <sup>-1</sup>	$\alpha \cdot 10^6$ , град <sup>-1</sup>
36НХ11	18 500	250	9,0
42НХТЮ	18 500	20	9,5
42НХТЮА	18 200	—	9,0
44НХТЮ	18 200	15	8,0
43НКТЮ	17 200	±30	8,2

глину, каолин, буру). Вспомогательными материалами служат окислители (селитра), модификаторы (окиси натрия, калия, кальция, магния и др.), вещества, обуславливающие сцепление Э. с металлом (окислы кобальта, никеля, молибдена и др.), глушители (*фториды*, окислы олова, сурьмы, мышьяка, титана, циркония, церия и др.), красители (окислы меди, марганца, кобальта, хрома, никеля и др.) и пигменты (сульфоселениды кадмия, *шпинели* и т. д.). Для приготовления фриттованных Э. шихту из сырьевых материалов перемешивают в смесителях и плавят при  $t$ -ре  $1150-1300^{\circ}\text{C}$  в течение  $1,5-2$  ч в тигельных вращающихся электр. печах, а также в печах непрерывной нарки. Затем расплав выливают в воду, а образовавшиеся гранулы размалывают в шаровых мельницах, смешивая их с глиной и др. материалами для получения устойчивой суспензии — шликера (при помоле с водой) или пудры (при помоле без воды). Нефритованные Э. получают размолом нерастворимых в воде сырьевых материалов. Перед покрытием грунтовыми Э. поверхность изделий обезжиривают, протравливают в к-те или подвергают пескоструйной обработке. Шликер наносят на изделия погружением, электростатическим напылением, электрофорезом и др. (см. *Эмалирование*). Покрытые грунтовой Э. изделия сушат в конвейерной сушилке при  $t$ -ре  $10-180^{\circ}\text{C}$ , после чего на них наносят в два слоя покровную Э., обжигая каждый слой отдельно. Т-ра обжига зависит от вида Э., материала изделия и др. и изменяется от  $550^{\circ}\text{C}$  для алюминия до  $1600^{\circ}\text{C}$  для тугоплавких металлов. На изделия, обработка к-рых при высоких  $t$ -рах недопустима, тонкие эмалевые покрытия (до  $30-35$  мкм) наносят дуговым или высокочастотным плазменным напылением, благодаря чему поверхность изделий нагревается до  $t$ -ры не более чем  $100-200^{\circ}\text{C}$ . Готовые эмалевые покрытия иногда расписывают *керамическими красками*. Технические Э. предназначены для защиты изделий от действия к-т и щелочей, а также для снижения коэффициента *абсорбции* нейтронов.

Хозяйственным Э. наносят на посуду, стиральные машины, холодильники, санитарно-техническое оборудование, электроосветительную аппаратуру и др. Специальные Э. служат для покрытия пром. аппаратуры, цистерн, труб, архитектурных деталей и др. На технические Э. разработаны ГОСТ 9791—68 и ОСТ 12—29—1—71. Художественные Э., к-рые наносят на изделия из цветных и драгоценных металлов, содержат те же окислы, что и технические. Аналогична и технология их получения. В зависимости от метода нанесения художественные Э. подразделяют на выемчатые (или по обропу), перегородчатые, по резьбе, по скани, расписные и др. Выемчатая Э. заполняет углубления, нанесенные в процессе резьбы, штампования или отливки (гл. обр., медных изделий). Перегородчатая Э. заполняет ячейки, образованные тонкими металлическими перегородками, припаянными к поверхности изделия по линии рисунка. Э. по резьбе просвечивает поверхность изделия, покрытую резными украшениями. Э. по скани заполняет сканный орнамент, напаянный на металл. Художественные Э. применяют для украшения диадем, пряжек и др. См. также *Эматалирование*.

Лит.: Локшин В. Я. Технология эмалирования металлических изделий. М., 1955; Варгин В. В. [и др.]. Технология эмали и эмалирования металлов. М., 1965; Борисенко А. И., Николаева Л. В. Тонкослойные стекломалевые и стеклокерамические покрытия. Л., 1970.

Е. Н. Гармаш.

**ЭМАЛИРОВАНИЕ** — нанесение *эмалей* на поверхность металлических изделий. Эмалевые покрытия отличаются *твердостью*, *износостойкостью*, *абразивостойкостью* (см. *Абразивность*), *коррозионной стойкостью*, *стойкостью* против выветривания, *жаростойкостью* и *цветостойкостью*. Они гигиеничны, нетоксичны, их можно окрашивать в любой цвет, придавая различные оттенки. Э. повышает срок службы изделий, дает возможность заменять дорогостоящую нержавеющую сталь, цветные и драгоценные металлы малоуглеродистой и низколегированной сталью и алюминием. Эмалевые покрытия наносят одним или несколькими слоями с последующим спеканием и оплавлением. Смачивание по-

рхности изделия расплавленными компонентами покрытия, электрохимическая коррозия металла в полном расплаве приводят к возникновению хим. связей между металлом и покрытием, а после затвердевания — к образованию сплошного, прочно связанного с металлом слоя эмалевого покрытия. В зависимости от фазового состава и технологии формирования различают покрытия стеклоэмалевые (состоящие практически только из стеклофазы), стеклокристаллические (содержащие 30—50% тонкодисперсной — до 5—7 мкм — кристаллической фазы) и композиционные (стеклокерамические, стеклометаллические и др.). Чтобы обеспечить прочное сцепление покрытия с металлом, первым слоем на поверхность изделия наносят грунтовые эмали, содержащие окислы никеля или кобальта (0,2—0,3%). Наружным слоем служат покровные эмали. Используют и безгрунтовые эмалевые покрытия, к-рые наносят непосредственно на поверхность изделия после осаждения тонкой пористой пленки никеля из раствора его солей. В зависимости от свойств различают покровные эмали декоративные, защитно-декоративные, химически стойкие, самоочищающиеся, погодоустойчивые, электролюминесцентные, жаростойкие, электроизолярующие, электропроводные и др. Особым видом являются технологические эмали (временного действия), служащие *стеклосмазкой* и для защиты металла от окисления при высокотемпературном нагреве. Эмали выплавляют в печах периодического (тигельных, вращающихся барабанных) и непрерывного (ванн) действия при т-ре 1150—1450° С (эмали фосфатные и свинецсодержащие для алюминия, а также ювелирные — при т-ре 900—1300° С). Продолжительность плавки 1—4 ч (до полного расплавления всех компонентов шихты). Выпускаемую из печей расплавленную эмаль гранулируют, выливая в воду (мокрая грануляция) или пропуская между охлаждаемыми изнутри валками (сухая грануляция). Затем, размалывая в шаровых мельницах эмалевую фритту, получают эмалевый шликер (водную суспензию эмали) или эмалевую пудру. После этого шликер (пудру) наносят на предварительно

очищенную и обезжиренную поверхность изделий. Слой шликера наносят погружением, обливом, пульверизацией или др. способами, слой пудры — напылением с помощью вибросита на нагретую до т-ры 600—800° С поверхность толстостенных изделий. Реже Э. (холодной поверхности изделий) осуществляют в электростатическом поле или электрофоретическим способом (см. *Электрофоретические покрытия*). После нанесения слоя шликера высушивают. Формируют (обжигают) эмалевое покрытие (каждый слой отдельно) в камерных, туннельных, конвейерных и др. печах. Оптимальная т-ра формирования покрытий для стали и чугуна: грунтовых — 840 ÷ 980° С, покровных — 800 ÷ 920° С, легкоплавких грунтовых — 780 ÷ 820° С, легкоплавких покровных — 720 ÷ 800° С; для алюминия и алюминированной стали — 530 ÷ 580° С; для цветных и драгоценных металлов — 750 ÷ 850° С; жаростойких — 1000 ÷ 1250° С. Продолжительность формирования (при указанной т-ре) 2—12 мин. Толщина слоя покрытий 0,07—0,2 мм. Иногда применяют внешние способы формирования покрытий, напр. индукционный обжиг токами высокой частоты. Стеклокристаллические покрытия (кроме кристаллизующихся при формировании) подвергают после затвердевания кристаллизационной термообработке при т-ре 600—750° С в течение 1—3 ч. Общая толщина затвердевшего эмалевого покрытия на тонкостенных стальных изделиях 0,2—0,6 мм, на архитектурных деталях и изделиях из алюминия 0,07—0,15 мм, на толстостенных изделиях (хим. аппаратура) 1—2 мм (два-три слоя грунтовой и три — семь слоев покровной эмали). Э. применяют в декоративных целях (художественные и ювелирные изделия), в произ-ве аппаратуры для хим. и пищевой пром-сти, изделий бытового назначения (посуды, холодильников, стир. машин и др.), архитектурно-строительных облицовочных деталей, дорожных знаков и др.

Лит.: Варгин В. В. [и др.]. Технология эмали и эмалирования металлов, М.,

1965; Эмалирование металлических изделий. Л., 1972; Аппен А. А. Температуроустойчивые неорганические покрытия. Л., 1976. Н. С. Смирнов.

**ЭМАТАЛИРОВАНИЕ** — нанесение на поверхность изделий из алюминия и его сплавов эмалевидных окисных пленок молочного цвета (эматаль-пленок); разновидность анодного оксидирования. Эматаль-пленки отличаются повышенной износостойкостью, термостойкостью, коррозионной стойкостью в атмосферных условиях и в некоторых химических средах (напр., в спирте, ацетоне, нефтяных маслах, керосине), нетоксичны. Для Э. используют электролиты на основе щавелевой кислоты с добавками солей титана, циркония, тория и др. и электролиты на основе хромовой кислоты. Процесс ведут при напряжении до 120 в и  $t$ -ре 45—65° С; рН электролита от 1,6 до 3,0. В процессе электролиза тонкодисперсная гидроокись титана (циркония, тория) внедряется внутрь пленки, вследствие чего пленка приобретает цвет от светло-серого (на технически чистом алюминии) до темно-серого (на алюминии сплавов). В щавелевоокислых электролитах с солями титана эматализируют большинство высоколегированных алюминиевых сплавов. Однако поскольку эти электролиты очень чувствительны к изменению кислотности и в процессе электролиза выпадает плохо фильтрующийся осадок метатитановой кислоты, вместо них все чаще применяют электролиты с солью железа — щавелево-железо-аммонием. В электролитах на основе хромовой кислоты эматализируют алюминиевые сплавы, содержащие не более 2,5% Си. Поскольку эматаль-пленки получают в электролитах с низким растворяющим действием и при высоких напряжениях, они обладают большей (чем обычные окисные пленки) толщиной барьерного слоя и низкой пористостью. Чем больше барьерный слой и меньше пористость, тем выше диэлектр. свойства пленок. Способность эматаль-пленок окрашиваться наполнением используют для получения различных изображений и надписей на панелях, шкалах и т. д. Э. применяют при изготовлении изделий в

авиа- и судостроении, приборостроении и строительстве, а также предметов бытового назначения.

Лит.: Грачева М. П. Гальванотехника при изготовлении предметов бытового назначения. М., 1970; Алюминиевые сплавы. Применение алюминиевых сплавов. Справочное руководство. М., 1973; Берник С., Пиннер Р. Химическая и электролитическая обработка алюминия и его сплавов. Пер. с англ. Л., 1960.

Н. И. Гречанюк.

**ЭПИДОТ** (от греч. *ἐπίδοτος* — приrost, увеличение),  $(\text{Ca}, \text{Ce})_2 (\text{Al}, \text{Fe})_3 (\text{OH}) \text{O} [\text{SiO}_4] [\text{Si}_2\text{O}_7]$  — минерал класса силикатов. Представляет собой минеральный вид переменного состава: от кальциевого крайнего члена (собственно эпидота) до цериевого крайнего члена (ортита). Разности: железистый эпидот (до 44% FeO), марганцовистый эпидот (цземонит), натролитивый эпидот (пушкинит), хромэпидот, клиноцоизит — бесцветный маложелезистый эпидот и др. Хим. состав (%):  $\text{CaO} - 10 \div 23$ ;  $\text{Al}_2\text{O}_3 - 14 \div 24$ ;  $\text{SiO}_2 - 30 \div 38$ ;  $\text{H}_2\text{O} - \text{до } 2$ ;  $\text{Fe}_2\text{O}_3 - 4 \div 13$ ;  $\text{Th}_2\text{O}_3 - \text{до } 17$ . Примеси: свинец, хром, марганец, магний, стронций, иттрий, торий, титан, бериллий, олово и ванадий. Структура островная, сингония моноклиновая, вид симметрии призматический. Встречается в виде удлиненных кристаллов и друз с большим количеством простых форм, шестоватых, зернистых агрегатов. Ортит образует кристаллы таблитчатого облика, зернистые агрегаты. Спайность по (001) совершенная, по (100) слабая (см. Спайность минералов). Плотность 3,20—3,55 г/см<sup>3</sup>. Твердость 6,0—6,5. Цвет зависит от содержания железа и изменяется от бесцветного до темно-зеленого. Примесь  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  придает минералу розовый оттенок. У ортита — смоляно-черная окраска (см. Цвет минералов). Блеск стекланный (см. Блеск минералов). Для Э. характерен плексроизм: по  $N_p$  — бесцветный, по  $N_g$  — зеленовато-желтый. Двухосный, отрицательный;  $2V \geq 68^\circ$ . Показатели преломления собственно эпидота:  $n_g = 1,703 - 1,797$ ;  $n_p = 1,695 - 1,751$ ;  $n_m = 1,698 - 1,784$ ;  $n_g - n_p = 0,004 - 0,053$ ; показатели преломления ортита:  $n_g = 1,66 - 1,80$ ;  $n_p = 1,68 -$

1,77;  $n_m = 1,65 - 1,78$ ;  $n_g - n_p = 0,01 - 0,02$ . Э. образуется при метаморфизме известковых осадочных и богатых кальцием изверженных пород. Распространен в породах низкой и средней степени метаморфизма, метасоматических образованиях, околорудных и др. породах. Наиболее характерны паратенезисы Э. с *актинолитом*, *хлоритом*, кислыми *плагиоклазами*, *мусковитом*, *кальцитом* и *кварцем*. Ортит образуется преим. в *пегматитах*. Известен также как магматический минерал в *гранитах*, *сиенитах* и нефелиновых *сиенитах*. Встречается вместе с кварцем, уранитом, *цирконом* и *сфеном*. Э. используют как недорогой самоцвет; ортит — источник получения редкоземельных элементов и тория.

Лит.: Белов Н. В., Руманова И. М. Кристаллическая структура апидота. «Труды Института кристаллографии», 1954, в. 9; Хвостова В. А. Минералогия ортита. М., 1962; Кежежинская К. Б., Хлестов В. В. Статистический анализ минералов группы эпидота и их паратенезисные типы. М., 1971; Лазаренко Е. К. Курс минералогии. М., 1971. В. В. Маламеевский.

**ЭПИТАКСИЯ** (от греч. ἐπί — на, сверх и τάξις — порядок, размещение) — упорядоченное нарастание материала на поверхности *монокристалла*. Впервые (1951) нашла практическое применение при изготовлении германиевых полупроводниковых приборов. В результате Э. кристаллическая решетка нарастающего слоя получает определенную ориентацию относительно решетки монокристалла. Ориентированное нарастание материала на собственном монокристалле наз. *автоэпитаксией*, на иномородном — *гетероэпитаксией*. Э. обуславливается в основном осаждением из жидких растворов или расплавов, *кристаллизацией* из газовой фазы посредством хим. реакций или конденсацией из паровой фазы в вакууме. Зависит от чистоты и дефектности монокристалла, содержания примесей, хим. состава окружающей среды. Э. используют для получения эпитаксиальных (монокристаллических) пленок полупроводников, применяемых в качестве основы микроминиатюрных *p-n*-переходов и транзисторов в полупроводниковых микросхемах, источников и приемников излучения в оптоэлектронике, преобразователей ульт-

развука в акустоэлектронике и др. По физ. характеристикам эпитаксиальные пленки толщиной  $\sim 10$  мкм не уступают массивным кристаллам. Лит.: Палатник Л. С., Палиров И. И. Ориентированная кристаллизация. М., 1964; Палатник Л. С., Палиров И. И. Эпитаксиальные пленки. М., 1971; Проблемы эпитаксии полупроводниковых пленок. Новосибирск, 1972.

Л. С. Палатник.

**ЭПСИЛОН-ФАЗА** (от греч.  $\epsilon$  ψίλον — назв. пятой буквы алфавита) — металлическая фаза с двухслойной гексагональной плотноупакованной решеткой. В зависимости от условий образования различают Э.-ф. равновесную и метастабильную (мартенситную). Равновесная Э.-ф. возникает диффузионно при длительной выдержке и достаточно высокой *t*-ре, напр. в сплавах на основе меди и железа. Она появляется также вследствие полиморфного превращения в железе при высоких давлениях (более 135 кбар) из *альфа-фазы* или *гамма-фазы*. Метастабильная Э.-ф. образуется бездиффузионно из аустенита при низкой *t*-ре в некоторых сплавах на основе железа (напр., железо — марганец, железо — марганец — углерод, железо — иридий, железо — рутений). Ее появление в определенном интервале *t*-р характеризуется изотермической кинетикой. При нагреве в зависимости от хим. состава и предварительной обработки сплава Э.-ф. превращается в аустенит по типу обратного *мартенситного превращения* в области *t*-р от 160 до 400° С. Кристаллическая решетка метастабильной Э.-ф. закономерно ориентирована относительно решетки аустенита. Их взаимная ориентация может быть представлена соотношениями  $(0001)_\epsilon \parallel (111)_\gamma$  и  $[1\bar{2}10]_\epsilon \parallel [01\bar{1}]_\gamma$ , т. е. плотноупакованные плоскости эpsilon- и гамма-фаз и направления в этих плоскостях параллельны друг другу. Кристаллы Э.-ф. в виде пластин располагаются по октаэдрическим плоскостям  $\{111\}$  аустенита, вследствие чего микроструктура сплавов с метастабильной Э.-ф. (рис. с. 800) подобна *видманитеттовой структуре*, в к-рой пластины Э.-ф. чередуются с пластинами остаточного аустенита. *Твердость* мета-

стабильной Э.-ф. выше (на 40%) твердости аустенита, из которого она возникает. Э.-ф. повышает предел текучести сплава в два-три раза, снижает пластические св-ва. Макс. количество метастабильной Э.-ф. в железомарганцевых сплавах не превышает 70—80%. Однако в процессе деформирования аустенита или добавления к сплаву кремния оно увеличивается до 100%. При пластическом деформировании Э.-ф. превращается в альфа-мартенсит. Переход аустенита в Э.-ф. или обратное превращение Э.-ф. в аустенит приводит к фазовому *наклепу* и способствует *упрочнению* сплава. В безуглеродистых железомарганцевых сплавах такие многократные переходы изменяют только св-ва, а в сплавах с углеродом приводят к появлению вместо Э.-ф. нового вида мартенсита. Э.-ф. выявляют методами *рентгеноструктурного анализа* и *металлографического анализа*.

*Лит.:* Богачев И. Н., Егорова В. Ф. Структура и свойства железомарганцевых сплавов. М., 1973; Лысак Л. И., Николин Б. И. Физические основы термической обработки стали. К., 1975. Б. И. Николин.

**ЭПСОМИТ** [от назв. минерального источника Эпсом (Epsom) в Англии],  $Mg[SO_4] \cdot 7H_2O$  — минерал класса *сульфатов*. Синоним: *горькая соль*. Разности: *ферроэпсомит* (содержит до 8% FeO), *кобальтэпсомит* (до 2,5% CoO), *никельэпсомит* (до 12% NiO), *марганцовистый эпсомит* (до 20% MnO), *цинковистый эпсомит* (до 3% ZnO), *медноцинковистый эпсомит*. Хим. состав (%): MgO — 16,3;  $SO_3$  — 32,5;  $H_2O$  — 51,2. Примеси: никель, марганец, железо, цинк и кобальт. Структура островная, сингония ромбическая, вид симметрии ромботетраэдрический. Встречается обычно в виде волокнистых агрегатов, реже — призматических и игольчатых кристаллов, друз, плотных, натечных и землистых агрегатов. Главной формой на кристаллах, обуславливающей удлинённый облик, является призма {110}, к к-рой присоединяется ромбический тетраэдр {111}. Спайность весьма со-

вершенная по (010), несовершенная по (011) (см. *Спайность минералов*). Плотность 1,68 г/см<sup>3</sup>. Твердость 2,5. Блеск стеклянный (см. *Блеск минералов*). Излом раковистый (см. *Излом минералов*). Прозрачный. Двухосный, отрицательный;  $2V = 51^\circ 35'$ . Показатели преломления:  $n_g = 1,461$ ;  $n_m = 1,455$ ;  $n_p = 1,433$ ;  $n_g - n_p = 0,028$ . Осн. масса Э. образуется при усыхании рапы магnezияльно-сульфатных соляных озёр как один из первых по времени садки сульфат магния. В некоторых ископаемых соляных месторождениях, наряду с первичным, наблюдается вторичный Э., образовавшийся вследствие гидратации *кизерита*. В соляных месторождениях Э. иногда образует прослои до 0,8—1,0 м. Ассоциирует с *галитом*, *кизеритом*, *мирабилитом* и *астраханитом*. Э. получают из водного раствора при т-ре ниже  $50^\circ C$ . Используют для утяжеления хлопка и шелка, для пропитки марли с целью снижения ее горючести, как наполнитель бумаги и т. д.

*Лит.:* Поваренных А. С. Кристаллохимическая классификация минеральных видов. К., 1966; Лазаренко Е. К. Курс минералогии. М., 1971; Винчелл А. Н., Винчелл Г. Оптическая минералогия. Пер. с англ. М., 1953; Костов И. Минералогия. Пер. с англ. М., 1971. Е. П. Сливко.

Микроструктура эpsilon-фазы железомарганцевого сплава (20% Mn): темные пластинки — эpsilon-фаза, светлые пластинки — остаточный аустенит, X 500.



**ЭРБИЙ** [Erbium; от назв. селения Иттербю (Ytterby) в Швеции], Ер — хим. элемент III группы *периодической системы элементов*; ат. н. 68, ат. м. 167,26; относится к *редкоземельным элементам*. Металл светло-серого цвета. В соединениях проявляет степень окисления +3 (валентность III). Известны изотопы с массовыми числами от 162 до 171. Э. открыл в 1843 швед. химик К. Г. Мозандер. Металлический Э. получили амер. ученые А. Даан и Ф. Спеддинг. Содержание Э. в земной коре  $4-6 \times 10^{-4}\%$ . Осн. минералами Э. являются ксенотим и эквезит. Кристаллическая решетка Э. — гексагональная плотноупакованная типа магния, с периодами  $a = 3,560 \text{ \AA}$  и  $c = 5,595 \text{ \AA}$  (т-ра  $25^\circ \text{C}$ ). Плотность (т-ра  $20^\circ \text{C}$ )  $9,045 \text{ г/см}^3$ ;  $t_{\text{пл}} 1522^\circ \text{C}$ ;  $t_{\text{кип}} 2510^\circ \text{C}$ ; коэфф. термического расширения  $12,3 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$ ; теплоемкость  $6,72 \text{ кал/г-атом} \cdot \text{град}$ ; электрическое сопротивление  $86 \text{ мком} \cdot \text{см}$ ; Кюри точка  $19,6 \text{ К}$ . Модуль норм. упругости  $7480 \text{ кгс/мм}^2$ ; модуль сдвига  $3020 \text{ кгс/мм}^2$ ; коэфф. Пуассона 0,238;  $HV = 50-60$ ; предел прочности на растяжение  $28,6 \text{ кгс/мм}^2$ . На воздухе окисляется. Обрабатывают сплавы и соединения со мн.

#### Эрозионная стойкость материалов

Материал	Эрозионная стойкость (по отношению к меди)		
	по потере массы	по объему снятого ма- териала	по глубине лунки
Сталь марки Г13	1,42	1,21	1,50
Сталь марки 1Х18Н9Т	1,71	1,51	1,425
Карбид ниобия	1,77	1,21	2,42
Сталь углеродистая Вольфрам	1,88	1,45	1,745
Титан технический	2,14	4,59	6,81
Молибден	2,53	1,26	1,28
Глинозем белый	2,55	2,62	3,64
Оксид циркония	2,96	1,21	1,90
Карбид кремния са- моспеченный	3,43	2,05	2,91
Борид циркония	8,00	2,62	4,85
	27,2	13,52	27,3

элементами. Э. получают металлотермическим восстановлением фторида кальция, а затем дистиллируют для удаления примесей. Выпускают в виде небольших слитков. Чистый металл применяют для исследовательских целей. К перспективным относятся сплавы и соединения Э. (с кобальтом, железом и никелем) для приготовления магн. материалов и др.

Лит.: Савицкий Е. М. [и др.]. Сплавы редкоземельных металлов. М., 1962; Савицкий Е. М., Терехова В. Ф. Металловедение редкоземельных металлов. М., 1975; Спеддинг Ф. Х., Даан А. Х. Редкоземельные металлы. Пер. с англ. М., 1965. В. Ф. Терехова.

**ЭРОЗИОННАЯ СТОЙКОСТЬ** — свойство материалов сопротивляться эрозии — разрушению поверхности в потоке газа или жидкости, а также под влиянием механических воздействий или электрических разрядов. Определяется видом эрозии, св-вами материала, состоянием поверхности, условиями воздействия внешней среды и т. п. Оценивается величиной, обратной потере массы, объему снятого материала или глубине лунки выработки в материале. Для одного и того же материала эти характеристики различны (табл.).

При газоабразивной эрозии Э. с. вязких материалов минимальна при углах атаки  $30-40^\circ$ , твердых и хрупких —  $80-90^\circ$ . Э. с. металлов зависит от мн. факторов. Так, низка Э. с. металлов с плохой обрабатываемостью режущим инструментом, выскока — с большой твердостью и коррозийной стойкостью. Образование окисных пленок снижает Э. с. металлов. Диффузионное упрочнение аустенитных сталей (см. Аустенит) карбо- и нитрохромированием повышает их Э. с. примерно в 10–12 раз, но толщина твердого диффузионного слоя составляет всего 10–20 мкм, что недостаточно в условиях длительной эксплуатации. Повышение т-ры снижает Э. с. металла. Гидроабразивная эрозия возникает, если в металлических трубах транспортируют измельченные твердые материалы, смешанные с водой. Износ углеродистых сталей максимален, если объем воды составляет около 0,1 объема смеси. С увеличением влажности из-

нос снижается до 20—30% износа в сухом песке. Высокой Э. с. во влажном песке отличаются только твердые стали и сплавы в сочетании с высокой коррозионной стойкостью (напр., *белый чугун*; сталь марки 1Х15Н4Г4Д2В, в структуре к-рой содержится до 90% *мартенсита* и 10% остаточного аустенита). Часто трубы гидрозолоудаления изготовляют из каменного литья (см. *Петруржские материалы*), в частности из *базальта*, Э. с. к-рого в 2—8 раз больше Э. с. углеродистой стали, что объясняется его хим. инертностью. При кавитационной эрозии (см. *Кавитационная стойкость*) Э. с. сталей и сплавов определяется сопротивлением отрыву и коррозионной стойкостью. Высокой Э. с. отличаются хромомарганцовистые стали марок 25Х14Г12 и 20Х16Г14Н3АФ, дополнительно легированные никелем и титаном (хорошо сопротивляющиеся микроударному воздействию), а также стали марок 1Х16АГ14 и 30Х14Г6Т (см. также *Эрозия металлов*). Э. с. бетона уменьшается, если бетон в водонасыщенном состоянии предварительно подвергался попеременному замораживанию — оттаиванию, высушиванию — водонасыщению, нагреванию до высоких т-р на воздухе и охлаждению в воде. Повышают Э. с. бетона увеличением *адгезии* вяжущих к заполнителям, использованием спец. заполнителей (напр., чугуниного боя для износостойких бетонов), применением спец. способов ухода за бетоном при твердении (см. *Гидротехнический бетон*), пропиткой полимерами и др. (см. также *Эрозия бетона*).

Лит.: Олесевиц К. В. Износ элементов газовых турбин при работе на твердом топливе. М.—К., 1959; Урванцов Л. А. Газовая эрозия металлов. М., 1962; Ратнер А. В., Зеленский В. Г. Эрозия материалов теплоэнергетического оборудования. М.—Л., 1966; Тенинбаум М. М. Износостойкость конструктивных материалов и деталей машин при абразивном изнашивании. М., 1966; Фомин В. В. Гидроэрозия металлов. М., 1966; Горенбейн В. Я. Износостойкость облицовок гидротехнических сооружений. М., 1967; Гинзбург П. Г., Иноземцев Ю. П., Картелев Б. Г. Кавитационная износостойкость гидротехнического бетона. Л., 1972; Филиппов Г. А., Поляров

**ЭРОЗИЯ БЕТОНА** (лат. *erosio* — разьедание) — разрушение поверхностного слоя бетона под мех. воздействием твердых тел, жидкости или газа. Очаги эрозии могут быть в виде выбоин (вмятин), борозд или плато. Ее величину оценивают по потере объема или массы материала. В зависимости от происхождения различают кавитационную эрозию (см. *Кавитационная стойкость*), эрозию истирания (см. *Истираемость*), эрозию износа (см. *Износостойкость*), эрозию абразии (совместного истирающего и ударного действия наносов в водном потоке в зоне волноприбоя), эрозию взрыва и навигационную эрозию (от ударов швартующихся судов, плавающих предметов, льда и т. п.). В результате динамического мех. воздействия в бетоне (как правило, вначале) зарождаются очаги *концентрации напряжений* в виде трещин, разрывов и т. п., к-рые затем приводят к его разделению на конгломератные куски, а иногда и на составляющие (растворную часть и заполнитель). Интенсивность эрозии возрастает, если бетон в водонасыщенном состоянии предварительно подвергался попеременному замораживанию и оттаиванию, высушиванию и водонасыщению, нагреванию до высоких т-р на воздухе и охлаждению в воде. В этом случае даже незначительное по величине динамическое воздействие обуславливает образование ощутимых очагов эрозии (рис.). Если на бетон конструкций

Эрозия бетона волноломного массива.





или сооружений воздействию насыщенные наносами агрессивные жидкости, напр. морская вода, сточные и грунтовые воды, эрозия происходит параллельно с коррозией (см. *Коррозия бетона*). Эти процессы накладываются друг на друга или благоприятствуют одиному другому. Борьбу с эрозией осуществляют увеличением *адгезии* вяжущих к заполнителям, повышением однородности бетона, использованием спец. заполнителей (напр., чугунного боя для износостойких бетонов), применением спец. способов и режимов ухода за бетоном при твердении (см. *Гидротехнический бетон*) и др. Для предотвращения эрозии бетон облицовывают металлом и природным камнем, пропитывают полимерами и т. п. Иногда эрозию используют как полезное явление: при пробивании отверстий и пазов отбойными молотками или перфораторами; в процессе очистки бетонной облицовки зданий и сооружений пескоструйным и дробеструйным способами; в процессе придания бетонной поверхности декоративной фактуры; при определении прочности массивных бетонных сооружений по величине очага эрозии (полученному выстрелом из пистолета по методу Скрамтаева или при взрыве небольшой порции взрывчатых веществ). Лит.: Божич П. К., Джунковский Н. Н. Морское волнение и его действие на сооружения и берега. М., 1949; Зенкович В. П. Основы учения о развитии морских берегов. М., 1962; Горенбейн В. Я. Износостойкость облицовок гидротехнических сооружений. М., 1967; Гинзбург Ц. Г., Иноземцев Ю. П., Карстелев В. Г. Кавитационная износостойкость гидротехнического бетона. Л., 1972.

В. В. Гончаров.

**ЭРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ** — разрушение поверхностных слоев металлов вследствие мех. воздействия или воздействия электр. разрядов. Разрушение в результате хим. или электрохимич. воздействия наз. *коррозией металлов*. Механическая эрозия — результат высокоскоростного соударения с поверхностью металла частиц конденсированной фазы (твердых или жидких), сопровождающегося вырыванием мельчайших металлических частиц. Эрозия способствует высокой кинетической энергии частиц, большая твердость и угловатость твердых частиц, шероховатость поверхности металла, а

также высокая т-ра его поверхностного слоя, уменьшающая прочность. Если темп-ра металла при высокотемпературной эрозии превышает точку плавления, высокотемпературная эрозия — составная часть процесса уноса массы с твердой поверхности — *абляции*. Разновидностью механической является кавитационная эрозия — результат частых гидравлических ударов, возникающих вследствие кавитации в быстродвижущейся жидкости, находящейся в контакте с металлическими поверхностями или в непосредственной близости от них. Кавитационная эрозия может привести к относительно равномерному износу, аналогичному износу, вызываемому абразивными частицами, к развитому изъязвлению поверхности (питтингу), к образованию раковин различных размеров, а то и полному разрушению поверхности (см. также *Кавитационная стойкость*, *Износостойкость*). Помимо уноса массы металла, механическая эрозия увеличивает шероховатость поверхностей, что может способствовать появлению концентраторов напряжений (см. *Концентрация напряжений*) и соответственно уменьшению конструкционной прочности. Это особенно опасно для сплавов и композиционных гетерогенных материалов (см. *Гетерогенная структура*), у компонентов которых различна *эрозионная стойкость*. Электроэрозия — результат воздействия на поверхность металла электр. разрядов — приводит (вследствие появления локальных очагов расплавления и испарения металла, а также возможных хим. и электрохимических процессов) к уносу массы и изъязвлению поверхности. Искровая электроэрозия происходит преим. в материалах сильнооточных коммутрующих и контактных устройств. Она практически всегда связана с изъязвлением и огрублением поверхности, ее прогрессирующим разрушением и соответственно с нарушением норм. токопередачи. В то же время электроэрозия, осуществляемая по спец. режиму, а иногда и с использованием электрохим. воздействия служит основой для некоторых электрофиз.

методов обработки, к-рые позволяют точно обрабатывать тугоплавкие металлы и электропроводные соединения, достигая весьма высокой чистоты обработанных поверхностей (см. *Импульсная обработка материалов*). Очень часто Э. м. неразрывно связана с коррозией металлов и рассматривается как единый процесс. Такой процесс связан прежде всего с действием высокотемпературных и высокоскоростных газовых потоков (с частицами конденсированной фазы или без них), содержащих агрессивные по отношению к контактирующим материалам компоненты (запыленных потоков в газовых турбинах, продуктов сгорания твердотопливных ракетных двигателей). Единый процесс эрозии — коррозии создают агрессивные быстродвижущиеся среды в хим. пром-сти, морская вода, действующая на детали движущихся судов, и т. д. Для такого процесса характерно, с одной стороны, избирательное воздействие агрессивных сред на эродирующие компоненты материалов, а с другой — интенсификация разрушения вследствие комбинированного действия эрозионных и коррозионных факторов. Образовавшийся при этом слой продуктов коррозии, часто действующий в спокойной среде как ее пассиватор (см. *Пассивирование*), но обладающий меньшей эрозионной стойкостью, чем сам металл, уносится эродирующим потоком, обнажая для коррозии свежие (активные) поверхности. Эрозионные явления почти всегда вредны: обуславливают износ орудийных стволов, лопаток, клапанов и седел аппаратуры паровых турбин, истирание летучей золой поверхностей нагрева и роторов дымососов паровых котлов, а также лопаток газовых турбин, разрушение судовых винтов и т. п. Эффективными средствами борьбы с Э. м., кроме изменения технологических процессов и конструктивных мер, являются повышение эрозионной стойкости, различные способы *поверхностного упрочнения*, нанесение *защитных покрытий* и т. п. В меньшей мере подвержены электроэрозии *псевдосплавы*, состоящие из тугоплавкого эрозионностойкого каркаса и высокоэлектро-

проводящего относительно легкоплавкого наполнителя. На явлениях Э. м. основаны очистка поверхности песком и дробью, а также ультразвуковая технология обработки тугоплавких и хрупких материалов с использованием мех. воздействия. Лит.: Урванцов Л. А. Газовая эрозия металлов. М., 1962; Хрущов М. М., Бабичев М. А. Абразивное изнашивание. М., 1970; Богачев И. Н. Кавитационное разрушение и кавитационно-стойкие сплавы. М., 1972.

Д. М. Карпинос.

**ЭХОМЕТОД ДЕФЕКТΟΣКОПИИ** — метод *дефектоскопии*, основанный на регистрации интенсивности и времени поступления эхосигналов, отраженных от дефектов; один из методов *ультразвуковой дефектоскопии*. Для осуществления контроля искатель эхodefектоскопа, излучающий ультразвуковые колебания, перемещают по поверхности изделия. Наличие в изделии дефекта вносит искажения в *акустическое сопротивление* материала, что вызывает изменение амплитуды и фазы отраженного сигнала. Принятый искателем сигнал преобразуется в электрический, усиливается и поступает на экран электронно-лучевой трубки. По расстоянию между зондирующим и отраженным импульсами судят о глубине расположения дефекта, а по интенсивности принятого сигнала — о его размерах. Различают совмещенную и раздельную схемы включения искателей. По совмещенной схеме функции излучателя и приемника выполняет один и тот же искатель, по раздельной схеме они разделены между двумя искателями. В Э. д. применяют прямые и призматические искатели для выявления дефектов, расположенных соответственно параллельно контролируемой поверхности и под углом к ней. Чувствительность Э. д. весьма высока: в оптимальных условиях контроля на частоте 2—4 Мгц обнаруживают дефекты с миним. отражающей поверхностью 1—2 мм<sup>2</sup>. Методом эхodefектоскопии выявляют трещины, раковины, расслоения, непровары, газовые пузыри, шлаковые включения в металлах и др. Кроме того, Э. д. используют для определения качества наплавки.

Лит.: Шрайбер Д. С. Ультразвуковая дефектоскопия. М., 1965; Гурвич А. К., Ермолов И. Н. Ультразвуковой контроль сварных швов. К., 1972. П. Т. Юзак.

**ЮВЕЛИРНЫЕ СПЛАВЫ** — сплавы благородных и цветных металлов, отличающиеся красивым внешним видом, высокой стойкостью к воздействию кислот, солей и окружающей среды. Начало применения сплавов относится ко 2—3-му тысячелетию до н. э. Различают Ю. с. на основе благородных металлов и сплавы-заменители на основе главным образом меди.

К Ю. с. на основе благородных металлов относятся сплавы золота, серебра, платины и палладия. Наиболее широко используют сплавы системы золото — серебро — медь, реже — сплавы систем золото — серебро и золото — медь. Различную окраску сплавам золота придают добавки платины, кадмия, палладия, никеля и др. Сплавы отличаются высокими мех. св-вами, *коррозионной стойкостью*, легко поддаются различной мех. обработке. *Пластичность* сплавов повышают *закалкой*, *твердостью* и *прочностью* — в основном добавками меди. Для сплавов золота, из к-рых изготавливают ювелирные изделия, установлены метрические пробы (количество химически чистого золота, которое приходится на 1000 весовых единиц сплава): 375; 500; 583; 750 и 958 (см. также *Золота сплавы*).

Из сплавов серебра наиболее широко используют доэвтектические сплавы системы серебро — медь. Медь способствует повышению твердости и прочности сплавов, однако снижает их пластичность. Для повышения пластичности сплавов прибегают к закалке.

Сплавы серебра легко растворяются в азотной и концентрированной серной к-тах; в разбавленной серной

к-те не растворяются. Для сплавов серебра установлены пробы: 750; 800; 875; 916 и 960 (см. также *Серебра сплавы*). Сплавы платины содержат не менее 95% Pt, легирующими элементами служат в основном палладий и иридий. Палладий улучшает обрабатываемость и *ковкость* сплавов, снижает т-ру плавления и осветляет их. Является основной легирующей добавкой для «белого золота». Иридий резко повышает такие свойства, как твердость и *износостойкость* сплавов.

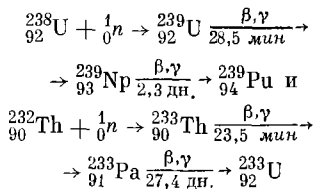
Установленная проба для сплавов платины — 950. Из сплавов палладия наиболее технологичны сплавы 500-й и 850-й проб. Сплав с высоким содержанием палладия обладает высокой пластичностью. Сплав с низким содержанием палладия отличается меньшим сопротивлением деформированию. Осн. виды обработки Ю. с. — холодное деформирование (волочение, гибка, выколотка, чеканка, гравирование, тиснение) и литье, спец. виды — *чернение*, *эмалирование* и *инкрустирование*. Сплавы золота, серебра и платины используют для изготовления украшений, высокохудожественных предметов туалета, сувениров и др. К сплавам-заменителям относятся *бронза*, *латунь*, *мельхиор*, *нейзильбер* и др. Обычно их в дальнейшем подвергают *золочению*, *серебрению*, эмалированию и др. обработке. Такие сплавы используют главным образом для изготовления бижутерии.

Лит.: Головин В. А., Ульянов Э. Х. Свойства благородных металлов и сплавов (Справочник). М., 1964; Гутков Л. А. Литье по выплавляемым моделям сплавов золота и серебра. Л., 1974; Бреполь Э. Теория и практика ювелирного дела. Пер. с нем. Л., 1973.

О. А. Медведова, Г. В. Плюц.

**ЯДЕРНОЕ ГОРЮЧЕЕ** — материал, обеспечивающий самоподдерживающуюся цепную ядерную реакцию деления. При его выгорании в процессе деления генерируются тепловая энергия, нейтроны, бета- и гамма-излучение, образуются новые ядра — осколки деления, которые испытывают последовательные радиоактивные превращения до образования устойчивых или долгоживущих ядер. Впервые Я. г., представлявшее собой металлический уран и трехокись урана  $U_3O_8$ , было применено для осуществления самоподдерживающейся цепной реакции деления в 1942 (США). В Европе самоподдерживающаяся цепная реакция была впервые осуществлена в 1946 (СССР). Гетерогенная смесь Я. г. с невазимодействующим с ним инертным разбавителем — горючее диспергированного типа. К такому горючему относятся: смеси *керамического ядерного горючего* с керамическими конструкционными материалами (напр.,  $UO_2$ ,  $PuO_2$  или  $UO_2 - PuO_2$  с  $Al_2O_3$ ,  $MgO$ ,  $SiO_2$  или  $BeO$  и  $UC$ ,  $UC_2$  с графитом); керметы, в которых керамическое Я. г. диспергировано в матрице из металлических конструкционных материалов (напр., двуокись урана в алюминиевой, медной или стальной матрице); керметы, в которых керамическое Я. г. диспергировано в матрице из металлического ядерного топлива — сырьевого материала (напр., из двуокиси плутония с торием или из карбида урана с ураном). В результате деления 1 г Я. г. выделяется энергия, равная 22,5 Мвт·ч. Таким образом, превращающаяся в тепло энергия Я. г. примерно в 24 млн. раз выше, чем энергия, выделяемая при сжигании органического топлива. В связи с этим топливная составляющая стоимости электроэнергии, получаемой от Я. г., оказывается заметно ниже, чем электроэнергии от тепловых электростанций, в особенности станций, эксплуатируемых на угле и расположенных вдали от месторождений топлива. Я. г. содержит один из следующих альфа-активных долго-

живущих изотопов:  $^{235}_{92}U$  (период полураспада  $7,1 \cdot 10^8$  лет),  $^{233}_{92}U$  (период полураспада  $1,6 \cdot 10^5$  лет) и  $^{239}_{94}Pu$  (период полураспада  $2,4 \cdot 10^4$  лет). Первый из них входит в естественную смесь изотопов урана ( $^{238}U$  — 99,28%,  $^{235}U$  — 0,7115%,  $^{234}U$  — 0,0058%), и материалы на его основе относятся к первичному Я. г. Вторичное Я. г. содержит изотопы  $^{239}_{94}Pu$  или  $^{233}_{92}U$ , которые производятся наряду с тепловой энергией в ядерных реакторах при следующих процессах:



(числами указаны периоды полураспада радиоактивных изотопов). Первый процесс с произ-вом вторичного Я. г. наз. уран-плутониевым, второй — уран-ториевым топливным циклом. При уран-плутониевом цикле в результате радиационного захвата нейтронов ядрами  $^{239}_{94}Pu$  ( $^{239}_{94}Pu + {}^1_0n \rightarrow ^{240}_{94}Pu + \gamma$ ) образуется изотоп  $^{240}_{94}Pu$ , который эффективно поглощает тепловые нейтроны и может делиться только быстрыми нейтронами. После захвата нейтронов он трансформируется в делящийся изотоп плутония  $^{241}_{94}Pu$ . Ядра этого изотопа имеют большие значения эффективных поперечных сечений деления быстрыми нейтронами и радиационного захвата тепловых нейтронов, вследствие чего он благоприятствует накоплению Я. г. в реакторах на быстрых нейтронах (эффективные поперечные сечения ядерных реакций характеризуют вероятностью ядерной реакции). Важнейшей характеристикой Я. г. является число вторичных нейтронов, образуемых в результате одного акта захвата Я. г. нейтронов. Эта величина

на при делении быстрых нейтронов оказывается заметно выше, чем для нейтронов тепловых энергий (табл.). При образовании вторичного Я. г. в случае пер-ботки  $^{238}\text{U}$  в  $^{239}\text{Pu}$  при цепной реакции деления, осуществляемой на естественном изотопе  $^{235}\text{U}$  ( $^{235}\text{U}$ ,  $^{238}\text{U} \rightarrow ^{239}\text{Pu}$ ), этот процесс наз. к о н в е р с и е й, а при делении ядер того же изотопа, что и производится ( $^{239}\text{Pu}$ ,  $^{238}\text{U} \rightarrow ^{239}\text{Pu}$  или  $^{233}\text{U}$ ,  $^{232}\text{Th} \rightarrow ^{233}\text{U}$ ), — в о с п р о - и з в о д с т в о м Я. г. Уран с пониженным содержанием изотопа (обедненный уран) или естественный уран, когда он не служит Я. г., и торий наз. топливным сырьем. Изотопы  $^{238}\text{U}$  и  $^{232}\text{Th}$ , помещенные в активную зону реактора, могут участвовать в реакции деления только при воздействии на них быстрых нейтронов с энергией соответственно выше 1,2 Мэв и 1,3 Мэв. Однако низкие величины сечения деления не позволяют осуществлять на них самоподдерживающийся процесс деления. Уран-плутониевый цикл рассматривается в атомной энергетике как наиболее предпочтительный. Для него в реакторах на быстрых нейтронах оказывается осуществимым расширенное воспроизводство Я. г., при котором число вновь образовавшихся делящихся атомов больше числа выгорев-

ших. Вследствие этого принципиально достижимая скорость накопления вторичного Я. г. может оказаться больше скорости роста возрастающих потребностей общества в энергетических ресурсах. Для ускоренной наработки Я. г. создаются реакторы-размножители на быстрых нейтронах, которые могут обеспечить время удвоения топливного цикла от 10—15 до 4—6 лет. При уран-ториевом цикле расширенное воспроизводство Я. г. возможно и в реакторах на тепловых нейтронах, но с намного меньшей эффективностью, чем при уран-плутониевом цикле в быстрых реакторах-размножителях. Использование тория в атомной энергетике может не более чем вдвое увеличить ее топливные ресурсы. Вследствие же ввода в строй энергетических реакторов-размножителей на быстрых нейтронах эффективность использования урана возрастет не менее чем в 50—100 раз. Естественный уран (0,7115% —  $^{235}\text{U}$ , 99,280% —  $^{238}\text{U}$ ) применяют как Я. г. в реакторах на тепловых нейтронах с тяжеловодным и графитовым замедлителями. Необходимость снижения размеров активной зоны реактора и увеличения

Характеристики изотопов ядерного горючего

Изотоп	Взаимодействие с тепловыми нейтронами (энергия 0,025 эв)			Взаимодействие с быстрыми нейтронами (энергия 2 Мэв)		
	Поперечное сечение деле- ния, <i>барн</i>	Поперечное сечение ра- диационного захвата, <i>барн</i>	Число вто- ричных ней- тронов на один захват нейтрона	Попереч- ное сече- ние деле- ния, <i>барн</i>	Попереч- ное сече- ние ра- диацион- ного за- хвата, <i>барн</i>	Число вторич- ных нейт- ронов на один за- хват ней- трона
$^{233}_{92}\text{U}$	231,1±1,3	47,7±2,0	2,287±0,007	1,99	0,01	2,63
$^{235}_{92}\text{U}$	582,2±1,3	98,6±1,5	2,068±0,009	1,308	0,08	2,46
$^{238}_{92}\text{U}$	—	2,70±0,02	—	0,531	0,054	2,37
$^{239}_{94}\text{Pu}$	742,5±3,0	288,8±3,0	2,108±0,008	1,99	—	3,10
$^{240}_{94}\text{Pu}$	0,030±0,045	289,5±1,4	—	1,6	—	3,1
$^{241}_{94}\text{Pu}$	1009±8	368±10	2,145±0,014	1,8	—	—
$^{232}_{90}\text{Th}$	—	7,40±0,08	—	0,12	0,065	1,43

ее энергонапряженности, применение высокопрочных конструкционных материалов и воды в качестве замедлителя нейтронов, а также переход к реакторам на быстрых или промежуточных нейтронах приводит к использованию обогащенного Я. г., в котором содержание  $^{235}\text{U}$  повышено по сравнению с естественным. Уран обогащают с помощью физических методов: электромагнитного, сортирования в ультрацентрифугах, разделения в сверхзвуковой газовой струе и газодиффузионного, основанных на различии масс  $^{235}\text{U}$  и  $^{238}\text{U}$ . На обогащательных газодиффузионных заводах получают уран с различной степенью обогащения дефицитными изотопами (до 95%). Стоимость обогащенного урана значительно выше, чем естественного. Она резко возрастает с увеличением содержания изотопа  $^{235}\text{U}$ . За исключением ядерных свойств, обогащенный уран по физическим, механическим и технологическим свойствам не отличается от естественного. Я. г. используют преим. в твердом виде, иногда — в жидком или газообразном. В твердом виде Я. г. входит в состав активного объема тепловыделяющих элементов (ТВЭЛов), которые загружают в ядерные реакторы. Я. г. используют также в виде гомогенных взвесей или суспензий (напр., в виде двуокиси урана), жидкосолевых расплавов (напр.,  $\text{LiF} - \text{BeF}_2 - \text{ThF}_4 - \text{UF}_4$ ) и расплавов металлов с низкой точкой эвтектики (напр.,  $\text{U} - \text{Pb} - \text{Bi} - \text{Fe}$ ). Из-за высокой плотности металлического урана ( $19,12 \text{ г/см}^3$  при  $t_{\text{ре}} 25^\circ \text{C}$ ), значительной теплопроводности ( $0,07 - 0,09 \text{ кал/см} \cdot \text{сек} \cdot \text{град}$  при  $t_{\text{ре}} 200 - 600^\circ \text{C}$ ), хорошей теплоемкости ( $c_p = 7,6 - 11,1 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ ) и относительно высокой  $t_{\text{ры}}$  плавления ( $1129 - 1138^\circ \text{C}$ ) использование его для производства ТВЭЛов представляется целесообразным. Однако наличие трех аллотропических превращений со значительными изменениями (альфа-фаза до  $t_{\text{ры}} 662^\circ \text{C}$ , бета-фаза при  $t_{\text{ре}} 662 - 769^\circ \text{C}$  и гамма-фаза — от  $t_{\text{ры}} 769^\circ \text{C}$  и выше), низкое сопротивление ползучести, значительные структурные и размерные изменения

под действием нейтронного облучения и высокая химическая и коррозионная активность значительно ограничивают его применение. Аналогичные, но еще более ярко выраженные особенности плутония практически исключают его использование в виде металла для ТВЭЛов ядерных реакторов. Распирение использования металлического Я. г. связано с возможностью значительного улучшения свойств урана и плутония легированием, напр., молибденом, цирконием и танталом. У низколегированного металлического Я. г. ядерная концентрация дефицитных изотопов оказывается примерно в два раза выше, а теплопроводность на порядок выше, чем у двуокиси урана. Перспективны сплавы Я. г. на основе плутония, легированного продуктами деления, которые остаются в облученном горючем (после нескольких циклов пиролитической очистки) с общим содержанием 3, 5, 8 и 10%. Перспективными видами Я. г. являются уранториевые сплавы и соединения:  $\text{Th} - \text{U}$  и  $(\text{U} - \text{Th}) \text{C}$  (см. также *Тория сплавы*). Они позволяют удачно сочетать в ТВЭЛлах делящиеся и сырьевые материалы, а также обеспечивают хорошую радиационную стойкость при длительном облучении. Из соединений Я. г. для изготовления ТВЭЛов ядерных реакторов используют двуокись урана, а для реакторов на быстрых нейтронах — двуокись плутония. Карбиды урана и плутония рассматриваются как перспективные, но технологически недостаточно освоенные виды Я. г. Характерными для них являются несколько большее, чем для оксидов, содержание горючего ( $13,0 \text{ г/см}^3$  для карбида урана вместо  $9,68 \text{ г/см}^3$  для двуокиси урана) и высокая теплопроводность, близкая к теплопроводности металлического урана. Монокарбид урана химически очень активен, и получение из него изделий требуемого состава связано со значительными трудностями. Улучшение механических свойств, обеспечение совместности с оболочками ТВЭЛов и повышение радиационной стабильности карбидов Я. г. достигаются при их использовании в виде сплавов или дисперсионных смесей. Я. г. в активной зоне реакторов подвергается интенсивным воздействиям высоких

температур, нейтронных полей, термических напряжений и внутренних напряжений, связанных с изменениями в горючем и оболочке ТВЭЛов под действием т-ры и нейтронов и с накоплением продуктов деления. В нем также происходит химическое и коррозионное взаимодействие горючего с оболочкой ТВЭЛа и теплоносителем. В связи с этим ТВЭЛы могут повреждаться при эксплуатации. Энергонапряженность Я. г. в водоохлаждаемых энергетических реакторах на тепловых нейтронах составляет 50—100 кат/л, а в реакторах на быстрых нейтронах достигает 500—1000 кат/л.

Лит.: Займовский А. С., Калашников В. В., Головин И. С. Теплоделяющие элементы атомных реакторов. М., 1966; Котельников Р. Б. [и др.]. Высокотемпературное ядерное топливо. М., 1969; Красин А. К. Реакторы атомных электростанций. Минск, 1971; Рок У. Разработка и изготовление ядерного горючего. «Атомная техника за рубежом», 1972, № 8; Вибиллашвили Ю. К. Ядерное горючее и топлива для энергетических быстрых реакторов. «Атомная техника за рубежом», 1974, № 11. В. Б. Климентов.

**ЯРОЗИТ** [от назв. местности Харосо (Jaroso) в Испании],  $KFe_3^{3+}(OH)_6 \times [SO_4]_2$  — минерал класса *сульфатов*. Хим. состав (%):  $K_2O$  — 9,4;  $Fe_2O_3$  — 47,9;  $SO_3$  — 31,9;  $H_2O$  — 10,8. Примеси: алюминий (до 19%), кальций (до 6%), натрий (до 2%), свинец (> 3%) и селен (доли процента). Структура минерала островная, сингония тригональная, вид симметрии дитригонально-пирамидальный. Встречается в виде сплошных или землистых агрегатов, корочек, палетов, почковидных скоплений и инкрустаций. Кристаллы редки, ромбоэдрического или таблитчатого облика. Спайность по (0001) совершенная (см. *Спайность минералов*). Плотность 2,91—3,30 г/см<sup>3</sup>. Твердость 3—3,5. Окраска охристая-желтая, бурая. Черта желтая, блеск алмазный до стеклянного (см. *Цвет минералов*, *Блеск минералов*). Одноосный или аномально двухосный, отрицательный, с очень малым 2V. Показатели преломления:  $n_0 = 1,820$ ;  $n_e = 1,715$ . Плеохроирует в желтых и буроватых тонах (см. *Плеохроизм*). Отличается сильно выраженными пирроэлектрическими св-вами. На кривых нагревания обнаруживает два

эндотермических эффекта (при т-рах 380—440 и 540—710° С). Образуется в зонах окисления пиритсодержащих месторождений, позднее замещается лимонитом. Может быть также продуктом грязевого вулканизма. Я. получают из водных сульфатных систем; используют для получения *крукса*.

Лит.: Крейтер В. М. [и др.]. Поведение золота в зоне окисления золото-сульфидных месторождений. М., 1958; Дэна Дж. [и др.]. Система минералогии, т. 2, полутом 1. Пер. с англ. М., 1953.

Л. К. Яхонтова.

**ЯЧЕЙСТАЯ СТРУКТУРА** — структура, в к-рой участки с повышенной плотностью *дислокаций* (стенки ячеек) разделяют области, практически свободные от дислокаций; вид *субструктуры металла*. Возникает в результате пластического деформирования. Склонность к образованию Я. с. зависит от энергии дефекта упаковки (см. *Дефекты в кристаллах*), т-ры деформирования и содержания примесей. Я. с. в металлах, напр. в алюминии, железе, молибдене (рис. с. 810), и в сплавах с высокой энергией дефекта упаковки легко образуется в широком интервале т-р и степеней деформации. Размер ячеек (0,2—2 мкм) сравнительно слабо зависит от исходного размера зерна и незначительно изменяется после достижения определенной степени пластической деформации. С понижением т-ры деформирования уменьшается размер ячеек, а в переходных металлах с объемноцентрированной кубической решеткой в области малых степеней деформации наблюдается относительно однородное распределение участков с высокой плотностью дислокаций ( $T_{\text{деф}} \leq 0,2 T_{\text{ц}}$ ). Т-ра деформирования влияет также на форму и совершенство границ ячеек. При деформировании в интервале  $T_{\text{деф}} = 0,4—0,5 T_{\text{ц}}$  формируется относительно равноосная Я. с., с понижением т-ры форма ячеек становится анизотропной. С увеличением степени деформации возрастает разориентация соседних ячеек и увеличивается плотность дислокаций в стенках ячеек, что сопровождается изменением механизма передачи пластического деформирования через границы. Если

границы слабо разориентированных ячеек (до  $1^\circ$ ) оказывают сопротивление пластическому деформированию подобно дислокациям «леса», то границы сильно разориентированных ( $2-3^\circ$  и более) ячеек оказываются почти столь же прочными барьерами для передачи пластического деформирования, как и границы зерен. Формирование равноосной Я. с. с сильно разориентированными ячейками сопровождается значительным улучшением комплекса мех. характеристик переходных металлов с объемноцентрированной кубической решеткой (в частности, при одновременном упрочнении снижается т-ра перехода к хрупкому разрушению).

Лит.: Трефилов В. И., Мильман Ю. В., Фирстов С. А. Физические основы прочности тугоплавких металлов. К., 1975; Суон П. Р. Дислокационные группы в г. ц. к. металлах и сплавах. В кн.: Электронная микроскопия и прочность кристаллов. Пер. с англ. М., 1968. С. А. Фирстов.

**ЯЧЕЙЧИСТЫЙ БЕТОН** — бетон, получаемый в результате твердения смеси минерального вяжущего, тонкодисперсного кремнеземистого компонента, порообразователя и воды. Разновидности Я. б.: по способу получения ячеистого строения (при смешивании с газообразователем, напр. *газобетон*; при смешивании с пеной, напр. *пенобетон*; при введении в смесь избыточного количества воды затворения, напр. *микропорит*); по видам применяемых вяжущих (цементных — газо- и пенобетоны, шлаковых — газо- и *пеношлакобетоны*, известковых — газо- и *пеносиликаты*, гипсовых — газо- и *пеногипсы*). При использовании смешанных вяжущих Я. б. наз. по основному (по количеству) вяжущему; по виду кремнеземистого компонента — с кварцевым песком — напр., *газобетон*, *газосиликат*; с золой — напр., *газозолобетон*, *газозолосиликат*; при использовании зол эстонского горючего сланца (кукерсита) Я. б. наз. *газокукерсит*; по условиям твердения — при прогреве до т-р  $174-203^\circ\text{C}$  и избыточном давлении в среде ( $8-16\text{ атм}$ ) — автоклавные Я. б.; при прогреве ниже т-ры  $100^\circ\text{C}$  — неавтоклавные. Кроме того, по назначению различают: теплоизоляционные Я. б. — объемной

массой менее  $500\text{ кг/м}^3$ , конструктивно-теплоизоляционные —  $500-900$  и конструктивные — объемной массой  $900-1200\text{ кг/м}^3$ . В состав Я. б. можно вводить (для уменьшения усадки) крупные пористые заполнители; в *легких бетонах* могут поризоваться цементное тесто или раствор. Эти виды бетонов различают по общей величине пористости — в Я. б. она составляет  $50-90\%$ , в поризованных легких бетонах — не более

Ячеистая структура в деформированном прокаткой молибдене: температура деформирования  $950^\circ\text{C}$ ; степень деформации  $87\%$ ,  $\times 40\,000$ .





43%. Я. б. отличается малой объемной массой. Свойства Я. б. определяют величина общей пористости, строение, размер и однородность пор. Величина общей пористости (открытой и закрытой) определяет объемную массу Я. б. (табл. 1).

Общую (истинную) пористость ( $\Pi_{\text{и}}$ ) определяют, исходя из плотности ( $\rho$ ) и объемной массы ( $\gamma$ ) по формуле:  $\Pi_{\text{и}} = \frac{\rho - \gamma}{\rho} \cdot 100 [\%]$ . Плотность зависит от состава сырьевых материалов, ее величина в пределах  $2000 \div 3000 \text{ кг/м}^3$ . Размеры макропор — практически от 0,2 до 2 мм (по СНиП — до 3 мм) с коэфф. изменчивости 0,6  $\div$  0,8. Микропоры нахо-

Таблица 1. Пористость ячеистых бетонов

Объемная масса ячеистых бетонов, $\text{кг/м}^3$	Общая пористость при основных компонентах, %		
	цемент и песок	известь и песок	известь и зола
300	90	89	87
400	86	85	82
500	83	82	78
600	79	78	73
700	76	74	68
800	72	71	64
900	69	67	59
1000	66	63	54
1100	61	59	—
1200	58	—	—

Таблица 2. Коэффициент теплопроводности ячеистых бетонов

Объемная масса, $\text{кг/м}^3$	Коэффициент теплопроводности, $\text{ккал/м} \cdot \text{ч} \cdot \text{град}$	
	сухого бетона	бетона влажностью 3—8%
300	0,066—0,074	0,087—0,100
400	0,080—0,090	0,102—0,115
500	0,098—0,107	0,120—0,133
600	0,120—0,130	0,140—0,152
700	0,143—0,153	0,162—0,176
800	0,170—0,180	0,190—0,210
900	0,200—0,210	0,222—0,243
1000	0,235—0,247	0,258—0,282
1100	0,275—0,285	0,296—0,320
1200	0,315—0,330	0,330—0,356

дятся в стенках, отделяющих макропоры друг от друга. Уменьшение размера макропор и повышение их однородности положительно влияют на прочность, теплопроводность и водопоглощение Я. б. Выпускают Я. б. в основном теплоизоляционные — объемной массой 300—500  $\text{кг/м}^3$  и конструктивно-теплоизоляционные — объемной массой 500—800  $\text{кг/м}^3$ . Прочность Я. б. на сжатие определяют на образцах-кубах с ребром 20 см, вырезанных из изделия в состоянии естественной влажности до 8%; при других размерах и влажности применяют поправочные коэффициенты. При подборе состава Я. б. пользуются формованными образцами-кубами с ребром 10 см, испытываемыми в высушенном состоянии; прочность этих образцов на сжатие назначают контрольной характеристикой. У марок Я. б. 15, 25, 35, 50, 75, 100 и 150 контрольные характеристики соответственно 25, 35, 50, 75, 100, 150 и 200. Прочность Я. б. зависит от вида и состава сырьевых материалов, а также технологических факторов. При одинаковой общей пористости и, следовательно, объемной массе прочность повышается с увеличением дисперсности (тонкости помола) сырьевых материалов, доли вяжущих в составе смеси, с применением вибрационных смешивания и формования, с повышением т-ры (давления) автоклавной обработки при твердении. Используя подобные приемы, добиваются прочности 50  $\text{кгс/см}^2$  при объемной массе 500—550  $\text{кг/м}^3$ . Приземную прочность на сжатие определяют на образцах с соотношением стороны и высоты 1 : 3 или 1 : 4. Теплопроводность Я. б. зависит от объемной массы, влажности, строения и состава (табл. 2). У Я. б. на шлаках и золах коэфф. теплопроводности в сухом состоянии ниже примерно на 10—15%, чем у др. Я. б. той же объемной массы. Теплоемкость Я. б. 0,20—0,22  $\text{ккал/кг} \cdot \text{град}$ . *Водопоглощение* Я. б. объемной массой от 300 до 1200  $\text{кг/м}^3$  составляет от 35 до 70% по массе или от 21 до 42% по объему. Сорбционное увлажнение Я. б. зависит от условий эксплуатации и вида бетона; в зависимости от объ-

емной массы при относительной влажности воздуха 60% оно составляет от 1,1 до 4,5%. Расчетная влажность цементных Я.б. на кварцевом песке — 8—10%, на известково-песчаном вяжущем — 5—8, на золе — 15—20%. Влажность изделий после тепловлажностной обработки — от 15 до 40% в зависимости от технологии. *Морозостойкость* Я. б. для наружных ограждающих конструкций — 25 циклов замораживания и оттаивания. Усадка автоклавных Я. б. на цементе и песке 0,5—0,7 мм/м, немного больше — на золе и извести, усадка неавтоклавных Я. б. до 2 мм/м. *Огнестойкость* Я. б. — 4 ч при т-ре 800° С, допускается применение Я. б. при повышенных т-рах постоянного воздействия: для автоклавного Я. б. на песке — 350° С, на золе — 700° С. Я.б. легко поддается мех. обрке: сверлению, фрезерованию и др. Цвет Я. б. в зависимости от состава сырьевых материалов бывает белым, светло-серым, серо-синим и др. Его можно изменять введением пигментов (в процессе производства Я. б.) либо окрашиванием. Осн. технологические операции производства Я. б. состоят из подготовки компонентов, приготовления ячеистобетонной смеси, ее формирования, выдерживания и твердения, отделки. Подготовка компонентов заключается в помоле местных вяжущих (извести, шлака и др.) или домоле цемента, помоле песка или обогащении золы, вспенивании пенообразователя или приготвлении суспензии *алюминиевой пудры*. Ячестобетонную смесь готовят в быстроходных смесителях, для газобетона предпочтительно с вибрацией, что уменьшает необходимое количество воды затворения; для пенобетона смешивают предварительно приготовленные раствор и пену. При использовании резательной технологии применяют формы для большого массива Я. б., который после выдерживания и до твердения разрезают на изделия. Отформованные изделия перед тепловой обработкой выдерживают до приобретения прочности, необходимой для транспортирования и сохранения целостности при напряжениях, возникающих от нагрева. Особо эффек-

тивен прием двухэтапной тепловой обработки, при котором твердеющий Я. б. кратковременно прогревают в формах при т-ре 70—100° С (электро- или паропрогрев) до приобретения прочности, достаточной для распалубки; затем изделие, извлеченное из формы, помещают в тепловой агрегат (предпочтительно в автоклав) для окончания твердения. Чтобы уменьшить влажность изделий, в конц автоклавной обработки применяют перегретый пар, а после снятия давления в автоклаве создают вакуум. Наружную поверхность защищают от увлажнения гидрофобизаторами либо стеклянными или керамическими плитками, которые укладывают в форму перед заполнением ячеистобетонной смесью. Теплоизоляционные плиты калибруют фрезерованием во избежание последующего выравнивания поверхности нанесением раствора. Звукопоглощающие плиты калибруют до точных размеров, для увеличения поверхности звукопоглощения им придают разнообразный рельеф. Из общего выпуска Я. б. газосиликата — около 65%, газобетона — 25, пенобетона — 10, в т. ч. Я. б. на золе и шлаке — около 25%. Из Я. б. изготовляют армированные и неармированные конструкции: стеновые панели для пром. строительства длиной 6 и 12 м; стеновые панели для жилищного и гражданского строительства высотой на этаж и длиной 3, 6 и 9 м — по конструкции цельные с оконными или балконными проемами и клеенные тех же размеров, составляемые из линейной панели и простеночных отрезков; ребристые и плоские плиты для покрытий пром. зданий и крупноразмерные плиты для чердачных и бесчердачных покрытий жилых зданий; крупные и мелкие блоки; плиты-вкладыши теплоизоляционные для фахверковых стен; теплоизоляцию теплосетей — из сборных скорлуп и коробов и заводскую монолитную на трубах длиной 6—12 м. Выпускают также звукопоглощающие плиты для отделки потолков и стен общественных помещений. Из общего выпуска изделий из Я. б. стеновые панели составляют 25%, конструкции покрытий — 10, стеновые блоки — 5, плиты и элементы теплоизоляции — около 60%. Свойства и характеристики Я. б.

изделий из него регламентируются ГОСТами 12852—67, 17623—72, 11118—73, 19570—74, 1781—55, 8580—66, 7741—66 и 5742—61. См. также *Пеномагнетит*.

*Лит.*: Розенфельд Л. М., Нейман А. Г. Автоклавный бесцементный газослакобетон. М., 1968; Кривичкий М. Я., Левин Н. И., Макаричев В. В. Ячеистые бетоны. М., 1972; Вопросы технологии ячеистых бетонов и конструкций из них. М., 1972; Технология изделий из силикатных бетонов. М., 1972; Ячеистые бетоны с пониженной объемной массой. М., 1974; Справочник по производству теплозвукоизоляционных материалов. М., 1975.

**ЯШМА** (греч. *ἰασις*, от араб. *яшб*) — полудрагоценная разновидность *халцедона* с большим количеством примесей в виде тонкорассеянного красителя. В связи с наличием большого количества примесей Я. иногда рассматривают как породы, относя к ним обычно все яркоокрашенные кремнистые образования независимо от происхождения и минерального состава. В технике яшмами часто считают породы и минералы, не являющиеся ими по существу: вторичные осадочные, изверженные или метаморфические породы, образовавшиеся в результате замещения их кремнеземом при гипергенных, гидротермальных или метаморфогенных процессах (окаменелые *сланцы*, *известняки*, *кварциты*, *фельзиты*, *кварцевые порфиры* и их *туфы*). Я. — характерные образования вулканогенно-кремнистых ассоциаций. Приурочены к геосинклинальным формациям, сформировались в поствулканическую стадию извержений, отличаются пластовой формой залегания, обычно пестро окрашены и характеризуются преим. кварцевым составом. Цвет Я. зависит от характера и количества минералов-примесей, к-рые могут быть представлены *гематитом* (красный цвет), *гетитом* (бурый и желтый цвет), *селадопитом*, *хлоритом*, *эпидотом* и частично *актинолитом* (зеленый цвет). Я. бывает чаще всего оранжевого, сургучного, фиолетового, черного и белесого цвета, реже — голубого и синего. Часто наблюдаются причудливые переплетения различных цветов в виде лент, полос, струек и пятен. Красота рисунка — осн. декоративная ценность яшмы (см. *Цвет минералов*). *Твердость* Я. в зависимости от содержания примесей —  $6,5 \div 7$  (по шкале Мооса) или 930—1100 кгс/мм<sup>2</sup> (*микротвердость* на приборе ПМТ-3). В сколе Я. обладают характерным раковистым изломом с острыми режущими краями (см. *Излом минералов*). Благодаря кварцевому составу и равнозернистости Я. хорошо шлифуются и принимают зеркальную полировку. Их используют как твердый, прочный и красивый декоративный камень для различных поделок, в ювелирном деле. Кроме того, они могут служить *абразивным материалом*, используемым для изготовления лабораторных ступок, а также деталей точных лабораторных приборов.

*Лит.*: Смолин А. П. Яшмы Урала и Алтай. М., 1968; Петровский А. Д. Минералогические и генетические особенности яшм. «Советская геология», 1969, № 7; Яковлева М. Е., Путолова Л. С. О минеральном составе некоторых яшм и о причине их окраски. В кн.: Новые данные о минералах СССР. М., 1971.

В. А. Сурпычев.

**НАУЧНЫЕ КОНСУЛЬТАНТЫ И СПЕЦРЕДАКТОРЫ;  
ПРИНИМАВШИЕ УЧАСТИЕ В ИЗДАНИИ  
ЭНЦИКЛОПЕДИИ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ**

Доктор физико-математических наук Ю. В. Мильман; доктор технических наук О. Н. Романив; кандидат технических наук Н. П. Александрова; кандидат химических наук Т. Я. Великанова; кандидаты технических наук В. Б. Винокур, С. С. Городецкий, М. Е. Гуревич и А. В. Демчишин; кандидат химических наук Ю. Н. Иващенко; кандидат технических наук В. С. Ковальчук; кандидат физико-математических наук В. В. Кокорин; кандидаты технических наук А. Г. Косторнов, О. С. Костырко, В. Д. Краля, И. Г. Курдюмова и И. П. Кушталова; кандидаты геолого-минералогических наук А. Л. Литвин и Е. С. Луговская; кандидат химических наук Г. М. Лукашенко; кандидат технических наук И. Г. Неижко; кандидат физико-математических наук Б. И. Николин; кандидат геолого-минералогических наук В. И. Орса; кандидат технических наук С. П. Ошкадеров; кандидат геолого-минералогических наук В. И. Павлишин; кандидаты технических наук В. В. Паничкина, И. А. Подчерняева и Н. Г. Руденко; кандидаты химических наук В. Б. Спиваковский и В. Д. Ткаченко; кандидат технических наук Е. И. Усков; кандидат физико-математических наук С. А. Фирстов; кандидат химических наук В. Б. Черногоренко; кандидат физико-математических наук А. М. Шалаев; кандидат химических наук Т. Д. Штепа; Е. Л. Гуменюк, А. В. Зырич, С. Л. Кругляк и Н. Ю. Прянишникова.

**СОТРУДНИКИ ГЛАВНОЙ РЕДАКЦИИ  
УКРАИНСКОЙ СОВЕТСКОЙ ЭНЦИКЛОПЕДИИ;  
ПРИНИМАВШИЕ УЧАСТИЕ В НАУЧНО-РЕДАКЦИОННОЙ  
ПОДГОТОВКЕ И ХУДОЖЕСТВЕННО-ТЕХНИЧЕСКОМ ОФОРМЛЕНИИ  
ЭНЦИКЛОПЕДИИ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ**

**Редакция Энциклопедии неорганических материалов:** заведующий редакцией — *Б. А. Казинцев*; старшие научные редакторы — *Д. К. Лисенбарт*, *В. А. Прилипко*, *Л. И. Приходько*; научные редакторы — *Л. П. Березинец*, *Л. А. Гаврилюк*, *Ж. Д. Гудзенко*, *А. Т. Хавро*; младший редактор — *О. К. Покуса*.

**Научная литературно-контрольная редакция:** заведующий редакцией — *Ю. М. Доленко*; старший научный редактор — *И. А. Черненко*; научные редакторы — *А. М. Матвиенко*, *Г. М. Шевченко*; редактор — *И. А. Базарская*.

**Группа библиографии:** научный редактор — *Е. П. Шелковская*; редактор-библиограф — *Е. Е. Крыжановская*.

**Редакция словника и алфавитного указателя:** заведующий редакцией — *Н. П. Вишневский*; старший научный редактор — *К. А. Лобкова*; научные редакторы — *Д. Г. Константиновская*, *С. А. Нилова*.

**Редакция иллюстраций и картографии:** заведующий редакцией — *В. П. Вечерский*; художественный редактор — *Е. Н. Волковинская*; художественное оформление — *М. И. Морущинца*.

**Корректорский отдел:** заведующая отделом — *В. Д. Килочицкая*; старшие корректоры — *С. Л. Бриклина*, *С. Я. Гапоноча*, *В. Я. Резник*.  
**Отдел комплектования:** заведующая отделом — *Э. Ф. Козинцева*; младший редактор — *Н. П. Баско*.

**Технический редактор — Е. Н. Соколов.**

# ЭНЦИКЛОПЕДИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

В двух томах, том 2.

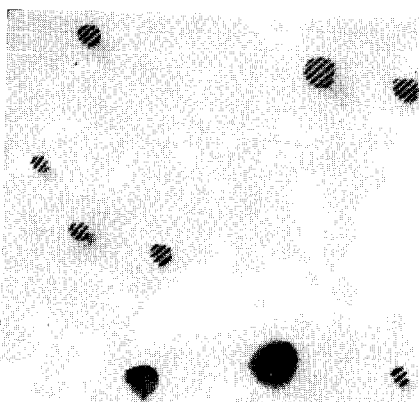
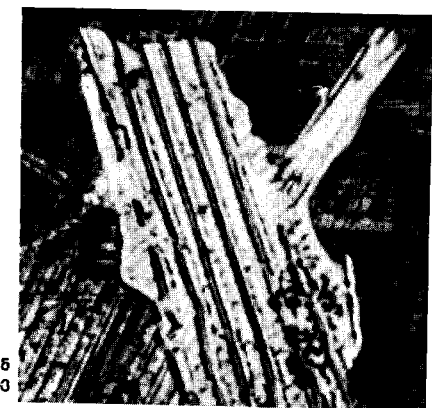
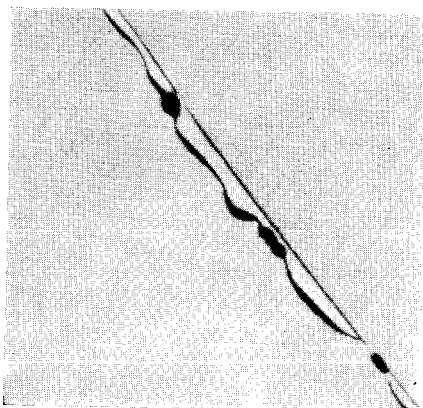
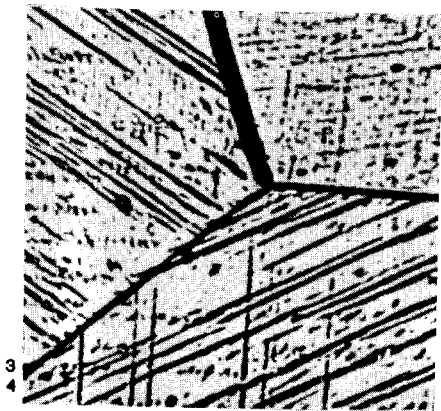
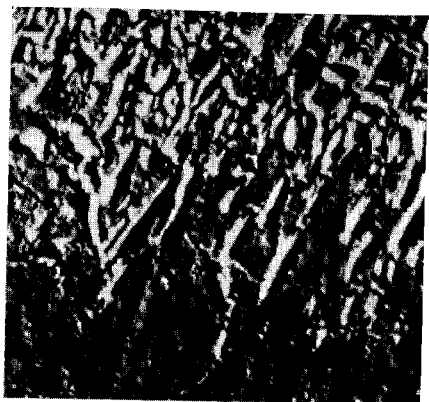
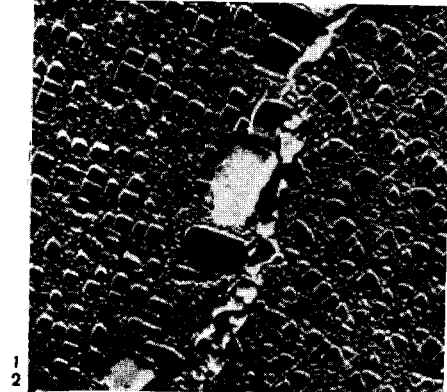
Адрес Главной редакции Украинской Советской Энциклопедии издательского объединения «Высшая школа»: 252650, Киев-30, ГСП, ул. Ленина, 51.

В томе помещено 146 сдвоенных текстовых иллюстраций и 5 таблиц на отдельных листах. Бумага для текста изготовлена на фабрике им. Ю. Янониса. Таблицы напечатаны на Головном предприятии республиканского производственного объединения «Полиграфкнига» Госкомиздата УССР, г. Киев, ул. Довженко, 3.

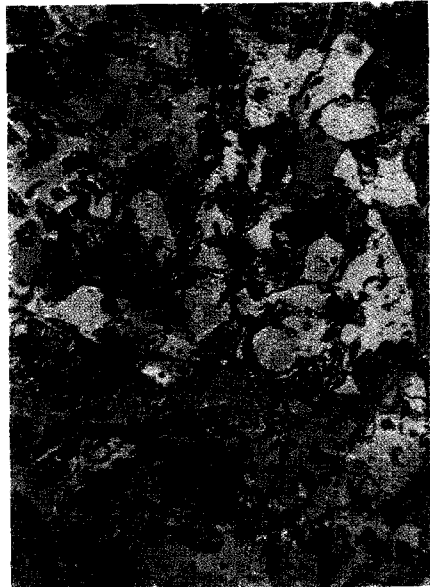
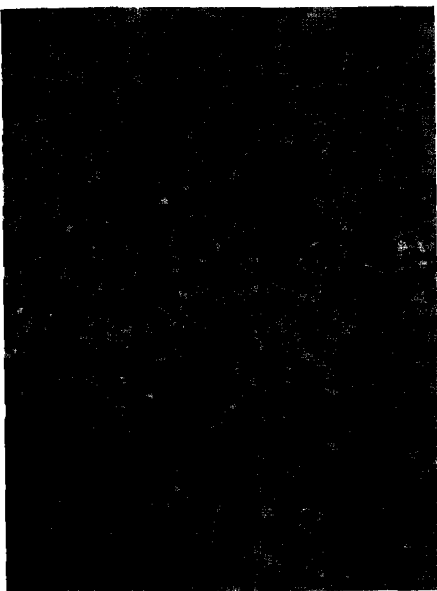
Информ. бланк 2603.

Том сдан в набор 13.IV 1977 г. Подписан к печати 3.VIII 1977 г. БФ 08320. Тираж 20 000. Формат 60×90<sup>1/16</sup>. Физ.-печ. листов 54,0+0,75 листов таблиц; учетно-издат. листов 79,86. Цена тома 5 руб. 51 коп. Зак. № 7-416.

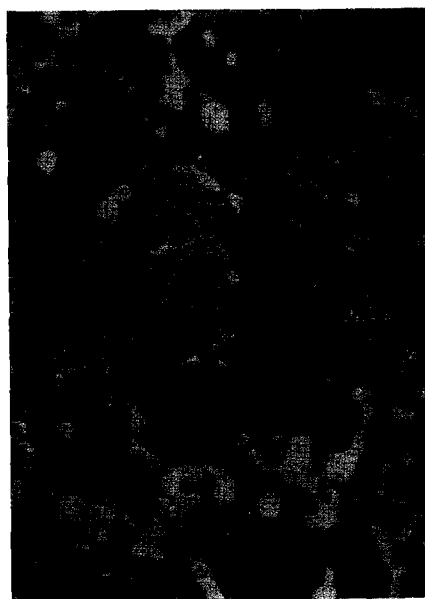
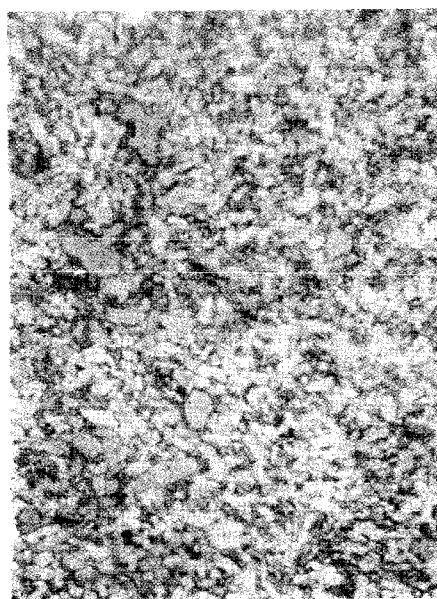
Напечатано с матриц Головном предприятии республиканского производственного объединения «Полиграфкнига» Госкомиздата УССР, г. Киев, ул. Довженко, 3 на Харьковской книжной фабрике им. М. В. Фрунзе республиканского производственного объединения «Полиграфкнига» Госкомиздата УССР, Харьков, Донец-Захаржевская, 6/8.



В статье Старшие материалов. Микроструктура материалов: 1 — никельхромовый сплав с выделениями частиц  $N_3$  (Al, Ti) и карбидов на границах зерен,  $\times 11000$ ; 2 — сплав Fe — 8% Sn с гетерогенным распадом на границах зерен,  $\times 6000$ ; 3 — сплав Al — 4% Cu с локализованными выделениями меди на плоскостях скольжения,  $\times 250$ ; 4 — сплав Al — 10% Zn с явлением «посветления» на границах зерен,  $\times 1500$ ; 5 — сплав Ni — 12,2% Ti с ячеистым распадом,  $\times 500$ ; 6 — германий с выделениями мышьяка на дислокациях,  $\times 70\,000$ .



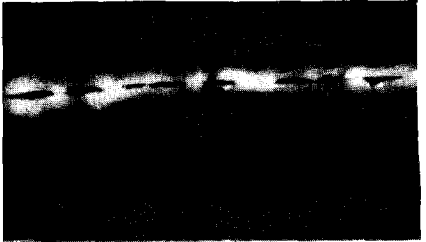
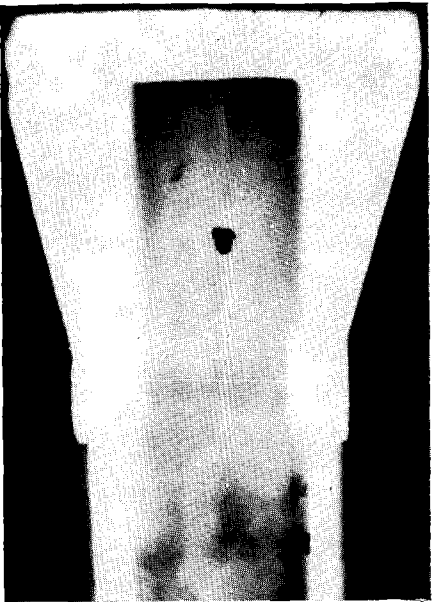
1  
2



3  
4

В статье **Спеченные материалы**. Микроструктура спеченных конструкционных материалов: 1 — спеченная сталь с содержанием углерода 0,7% (структура перлитная); 2 — карбид с никелевой связкой (15% Ni); 3 — спеченная сталь с содержанием углерода 0,4% (структура ферритоперлитная); 4 — спеченная сталь марки 40ХП3М.

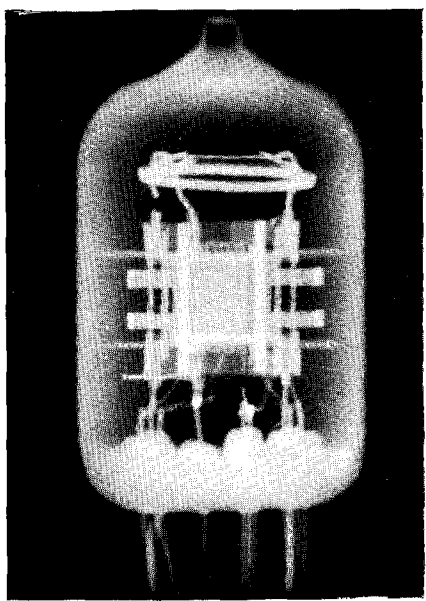




1  
2

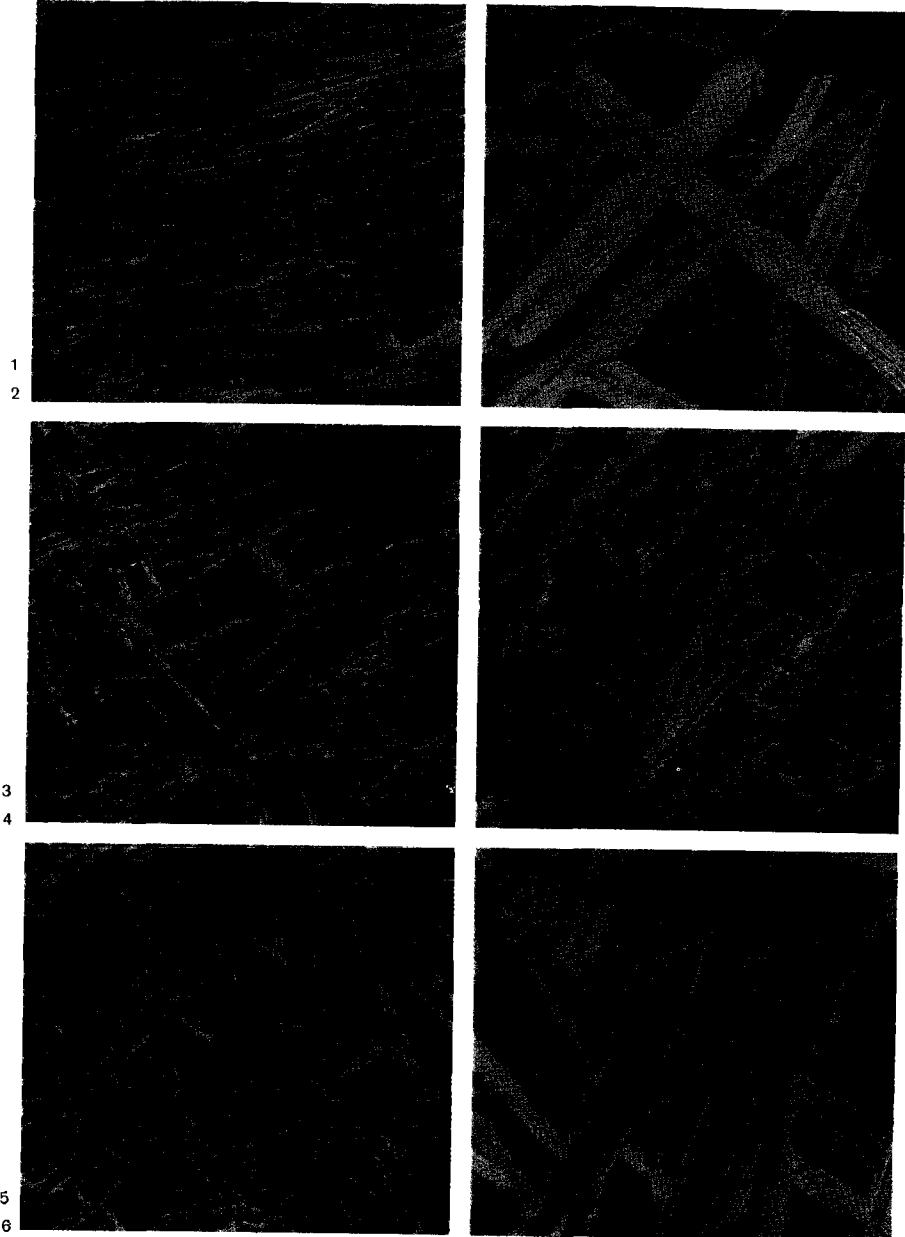


3  
4

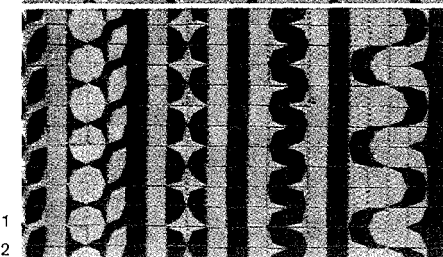
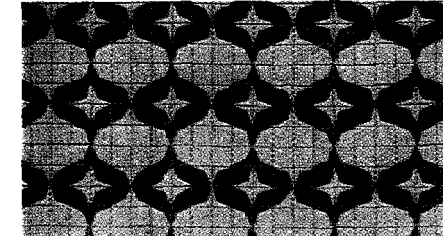


5  
6

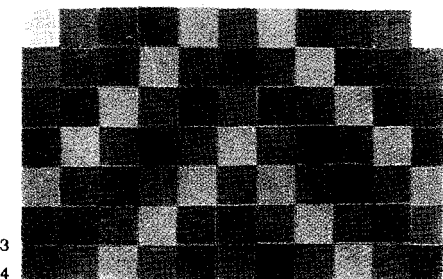
К статье Рентгеновская дефектоскопия.  
Рентгенограммы дефектов: 1 — усадоч-  
ные раковины в литом изделии; 2 — це-  
провар в сварном соединении; 3 — свищи  
в сварном соединении; 4 — пористость и  
рыхлота в литом изделии; 5 — трещины  
в элементах конструкции; 6 — неточ-  
ность монтажа элементов радиолампы.



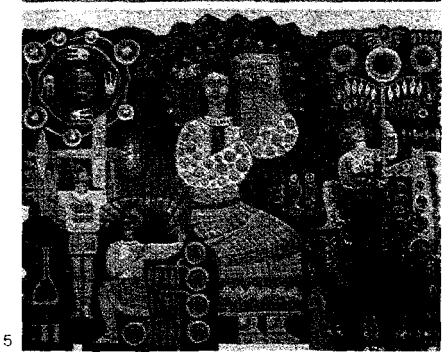
К статье Слюдокристаллические материалы. Микроструктура литых слюдокристаллических материалов: 1 — субпараллельная; 2 — крестовидная; 3 — радиально-лучистая; 4 — сферовидная; 5 — мелкозернистая; 6 — призматическая зернистая.  $\times 100$ .



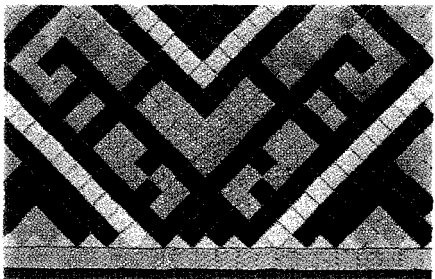
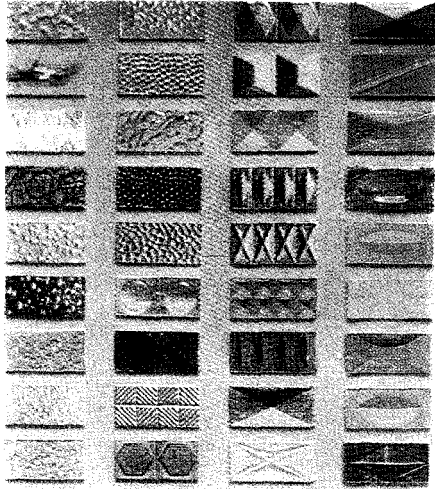
1  
2



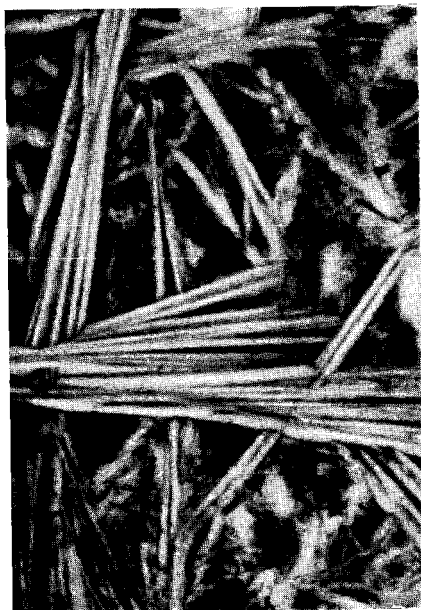
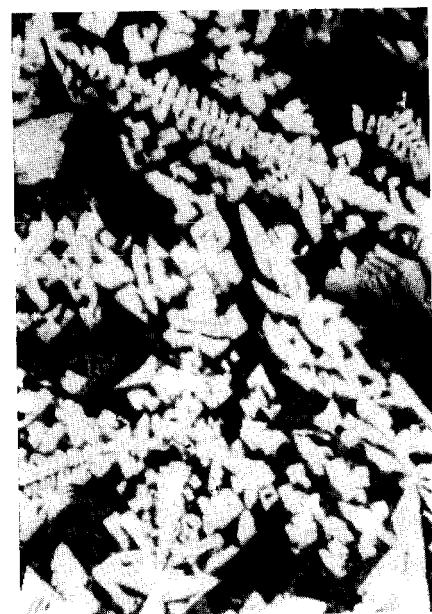
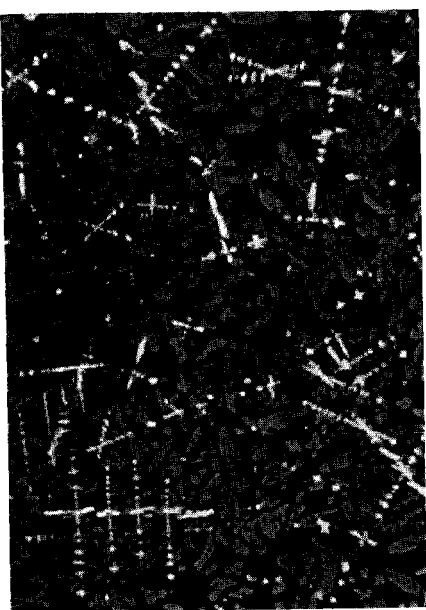
3  
4



5



К статье Плитки керамические. Виды плиток: 1 — плитки керамические фасадные с вариантным рисунком; 2 — плитки керамические фасадные полусухого прессования с рельефной поверхностью; 3 — плитки керамические для полов; 4 — плитки керамические литые; 5 — плитки керамические в декоративном оформлении зданий.



К статье **Петрургические материалы**. Микроструктура петругических материалов: 1 — авгитовые материалы; 2 — бадделеито-корундовые материалы; 3 — диопсидовые материалы; 4 — фторфлогопитовые материалы. Свет отраженный,  $\times 100$ .